

Inklusion von Kohlenstoffnanoröhren und Aktivkohle in  
nanostrukturierte  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen und die  
Charakterisierung ihrer thermoelektrischen Eigenschaften

---

*Inclusion of carbon nanotubes and activated carbon in  
nanostructured  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -alloys and the characterization of their  
thermoelectric properties*

**DISSERTATION**

zur Erlangung des Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

VORGELEGT AM 21.03.2016

VON

**EKREM GÜNEŞ**

geb. in Mersin/Türkei

am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Justus-Liebig-Universität, Gießen



FÜR MEINE ELTERN



---

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum vom 01.02.2013 bis 21.03.2016 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen entstanden.

**Erstgutachter: Prof. Dr. Eckhard Müller**

Institut für Werkstoff-Forschung,  
Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt e.V. (DLR), Köln  
und  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Justus-Liebig-Universität Gießen

**Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias S. Wickleder**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Justus-Liebig-Universität Gießen

---

## Abstract

The influence of adding carbon nanotubes or activated carbon (up to 0.7 wt.%) on the thermoelectric properties of a series of nanostructured  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys (Sb content in the range between 10 mol% and 20 mol%) was investigated. Two strategies for synthesizing these material compounds were followed, specifiable by the resulting homogeneity. In the first method both materials are mixed after a ball-milling process, leading to an inhomogeneity of the incorporated inclusion material, which tends to form isolated agglomerations like dots in the matrix material. In the second approach matrix and inclusion material were ball-milled simultaneously, leading to a high degree of homogeneity. Due to a more pronounced enhancement of the electric transport properties, the first synthesis approach is more suitable for optimization, but is also limited by a more fragile structure. Nonetheless both strategies are capable of achieving higher figures of merit by optimizing all three thermoelectric parameters, but to a different extend. The reduction of thermal conductivity was achieved by introducing phase boundaries between matrix and inclusion material acting as extrinsic scattering centers for phonons. Both synthesis strategies lead to the abrasion and deposition of carbon-containing particles originating from the inclusion material. These abrasion particles occur in different extent and leads to diverse effects within the sample structure. Moreover, the optimization of the Seebeck coefficient may be attributed to electron-filtering mechanisms related to those carbon particles. It should be noted that the beneficial effect of these abrasions particles differ strongly between both synthesis strategies, where the first strategy favors higher figures of merit and improved electric transport properties than the second one. By means of the first strategy it was possible to obtain a maximal figure of merit of  $ZT(300\text{ K}) = 0,47$  (for  $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13} + 0,5\text{ wt.\% AC}$ ).

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Einführung in das Arbeitsgebiet .....</b>	<b>4</b>
2.1.	Grundlagen der Thermoelektrik .....	4
2.2.	Thermoelektrische Transportprozesse .....	10
2.2.1.	Die elektrische Leitfähigkeit .....	11
2.2.2.	Der Seebeck-Koeffizient .....	12
2.2.3.	Die Wärmeleitfähigkeit .....	13
2.3.	Strategien zur Erhöhung des ZT-Wertes .....	16
2.3.1.	Ansätze zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit .....	18
2.3.2.	Ansätze zur Erhöhung des Leistungsfaktors .....	20
2.4.	Das System Bismut-Antimon als Matrixmaterial .....	22
2.4.1.	Physikalische und chemische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ .....	22
2.4.2.	$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen als Gegenstand thermoelektrischer Untersuchungen .....	25
2.5.	Inklusionsmaterial Kohlenstoffnanoröhren .....	27
2.5.1.	Physikalische und chemische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren .....	27
2.5.2.	CNTs als Gegenstand thermoelektrischer Untersuchungen .....	32
2.6.	Inklusionsmaterial Aktivkohle .....	35
2.6.1.	Strukturelle und chemische Eigenschaften von Aktivkohle .....	35
<b>3.</b>	<b><math>\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x</math>-Nanopartikel mit Kohlenstoffnanoröhren und Aktivkohle als Inklusionsmaterialien .....</b>	<b>37</b>
3.1.	Synthese von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit Kohlenstoffnanoröhren und Aktivkohle als Inklusionsmaterialien (Synthese A) .....	39
3.2.	Strukturelle Eigenschaften der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel .....	41
3.3.	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit 0,3 wt.% Kohlenstoffnanoröhren .....	45
3.3.1.	Elektrische Leitfähigkeit .....	48
3.3.2.	Seebeck-Koeffizient .....	56
3.3.3.	Wärmeleitfähigkeit .....	59
3.3.4.	Thermoelektrische Gütezahl ZT .....	60
3.4.	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit 0,3 wt.% Aktivkohle .....	62
3.4.1.	Elektrische Leitfähigkeit .....	64
3.4.2.	Seebeck-Koeffizient .....	69
3.4.3.	Wärmeleitfähigkeit .....	71
3.4.4.	Thermoelektrische Gütezahl ZT .....	72
3.5.	Vergleich der beiden Inklusionsmaterialien CNTs und AC mit jeweils 0,3 wt.% .....	73

---

3.6.	Anpassen der Messdaten an ein Drei-Band-Modell.....	80
3.7.	Einfluss der Gewichtsanteile und Vergleich beider Inklusionsmaterialien hinsichtlich thermoelektrischer Eigenschaften .....	90
3.7.2.	Seebeck-Koeffizient .....	94
3.7.3.	Wärmeleitfähigkeit.....	96
3.7.4.	Thermoelektrische Gütezahl $ZT$ .....	100
<b>4.</b>	<b>Kugelmahlene <math>\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x</math>-Nanopartikel mit Kohlenstoffnanoröhren- und Aktivkohleinklusionen .....</b>	<b>103</b>
4.1.	Synthese von kugelmahlenen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit Kohlenstoffnanoröhren- und Aktivkohleinklusionen (Synthese B) .....	103
4.3.	Vergleichende Gegenüberstellung der thermoelektrischen Eigenschaften beider Syntheserouten für beide Inklusionsmaterialien .....	106
4.3.2.	Seebeck-Koeffizient .....	109
4.3.3.	Wärmeleitfähigkeit.....	112
4.3.4.	Thermoelektrische Gütezahl $ZT$ .....	114
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>118</b>
<b>6.</b>	<b>Summary.....</b>	<b>121</b>
<b>7.</b>	<b>Auswertungsmethoden .....</b>	<b>123</b>
7.1.	Strukturelle Analysen .....	123
7.1.1.	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	123
7.1.2.	Elektronenmikroskopie .....	124
7.2.	Thermoelektrische Messungen .....	125
7.2.1.	Bestimmung von Ladungsträgermobilität, -konzentration und elektrischer Leitfähigkeit .....	125
7.2.2.	Seebeck-Koeffizient .....	129
7.2.3.	Wärmeleitfähigkeit.....	130
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>132</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>139</b>
<b>10.</b>	<b>Publikationen.....</b>	<b>147</b>
<b>11.</b>	<b>Tagungsbeiträge .....</b>	<b>148</b>
<b>10.</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>151</b>
<b>13.</b>	<b>Selbstständigkeitserklärung.....</b>	<b>153</b>

---

## 1. Einleitung und Motivation

Die Weltgemeinschaft des 21. Jahrhunderts sieht sich vor eine Vielzahl sozialer, ökonomischer und demographischer Probleme gestellt. Viele dieser Probleme fußen auf der Ursache sich verknappender Ressourcen bei gleichzeitigem, teilweise immensem, Bevölkerungswachstum. Ein Phänomen, welches alle drei dieser Sphären tangiert, ist die in vielen Entwicklungs- und Schwellenländern zu beobachtende Landflucht. Im Zuge der millionenfachen Umsiedlung ändern sich oft auch Lebensgewohnheiten und Konsumverhalten, was die Ressourcenverknappung und den Energieverbrauch weiter vorantreiben. Gleichzeitig warnen immer mehr Klimaforscher vor dem anthropogenen Anteil des Klimawandels und seinen Folgen. Die Herausforderung unserer Zeit ist es demnach, dem Wunsch nach Teilhabe und Prosperität dieser Menschen, teilweise nach jahrhundertelanger Stagnation, in nachhaltiger und effizienter Form zu entsprechen. Das Panorama einer an die Grenzen der Tragfähigkeit geratenen Welt, die am Ende des Erdölzeitalters steht und von Überbevölkerung und Mangelernährung einerseits und exzessiven Konsumgüter- und Lebensmittelverschwendungen andererseits polarisiert wird, verdeutlicht die Brisanz der Problematik.

Einen Anteil zur Bewältigung vieler energetischer Herausforderungen können moderne Thermoelektrika darstellen. Im Bestreben, die vielerorts anfallende ungenutzte Abwärme zu nutzen, um so die Effizienz des jeweiligen Gesamtprozesses zu steigern bzw. die Abwärmennutzung insgesamt erst wirtschaftlich zu machen, könnten moderne Thermoelektrika von großem Nutzen sein.

Das Prinzip der Umwandlung von Strom in Wärme und umgekehrt kann schon heute in vielen Bereichen hinreichend effizient genutzt werden, z.B. bei Peltier-Kühlelementen in Kühlgeräten. Auch die Erforschung des Universums und die Suche nach extraterrestrischem Leben mittels Sonden werden durch Thermoelektrika, die die Zerfallswärme radioaktiver Elemente nutzen, ermöglicht. Viele der uns bekannten Weltraumaufnahmen wären ohne den jahrzehntelangen, wartungsfreien Einsatz thermoelektrischer Module nicht denkbar.[1 - 3]

Seit der Entdeckung der thermoelektrischen Effekte vor ca. 200 Jahren wurde viele Bereiche des täglichen Lebens mit der Anwendung dieses Wissens weiterentwickelt und modernisiert.[1, 2] Heute sind Thermoelektrika ein fester Bestandteil in vielen Segmenten unseres Alltags, durch Mikrokühlung für Computerchips oder die Abwärmennutzung in verschiedenen Industriesektoren haben sich diese Materialsysteme einen dauerhaften Platz in unserer tagtäglichen Sphäre erobert.

So alltäglich und allgegenwärtig Thermoelektrika auch sein mögen, so lange war ihr Wirkungsgrad begrenzt und galt bis zur Entdeckung der Nanostrukturierung in den 1990er Jahren als kaum steigerbar,[4] was das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialsysteme limitierte und z.B. die Nutzung industrieller Abwärme unwirtschaftlich

machte. Moderne Thermoelektrika könnten eine Möglichkeit darstellen, dies zu ändern. Da weder davon auszugehen ist, dass die aktuellen Bevölkerungstrends bzw. der Verbrauch der Ressourcen sich in nächster Zukunft signifikant ändern, wird die Suche nach effizienten Thermoelektrika und anderen Energieoptionen der nächsten Generation immer dringlicher.

Im Bereich des privaten Stromverbrauchs gehen etwa 60 % des Energiegehaltes der fossilen Energieträger ungenutzt während der Stromerzeugung verloren, bevor sie den Haushalt erreichen.[5] Ähnliches geschieht bei der Energieumsetzung im Automobil, bei der ca. 70 % der fossilen Energie über das Abgas einerseits und die Motorkühlung andererseits verloren gehen.[5] Als konventionelle Materialsysteme zur Nutzbarmachung der Abwärme von Industrieanlagen kommen momentan Thermoelektrika auf Blei- und Tellurbasis in Frage, deren großflächige Anwendung wegen der Seltenheit von Tellur und seinen ökotoxikologischen Eigenschaften als nicht zielführend eingestuft werden müssen und immer mehr durch Thermoelektrika auf Basis von Skutteruditen und Siliziden ersetzt werden.[6]

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades thermoelektrischer Materialsysteme, der sich durch den thermoelektrischen Gütefaktor ausdrücken lässt, gibt es verschiedene Strategien, die bereits von vielen Forschungsgruppen untersucht und diskutiert wurden.[7 - 9] Da sich dieser Gütefaktor aus mehreren thermoelektrischen Parametern ergibt, existieren auch verschiedene Strategien zur Beeinflussung der einzelnen Variablen, wie etwa die Nanostrukturierung oder die Inklusion weiterer Elemente oder Elementsysteme; die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit spielt dabei häufig eine zentrale Rolle.

Vor diesem Hintergrund wird im Rahmen dieser Arbeit das Materialsystem Bismut-Antimon untersucht und es wird evaluiert, welchen Einfluss verschiedene Inklusionsmaterialien, -formen und -modifikationen, auf den resultierenden Wirkungsgrad und die einzelnen thermoelektrischen Parameter ausüben. Langfristig gilt es die Nutzung dieses im Tieftemperaturbereich effektiv arbeitenden Materialsystems bei Raumtemperatur zu forcieren und den Einsatzbereich somit zu erweitern. Es ist bekannt, dass einkristalline Bi-Sb-Legierungen im Temperaturbereich um 200 K thermoelektrisch am effektivsten arbeiten.[10] Für mikrokristalline Bi-Sb-Legierungen konnte gezeigt werden, dass sich der optimale Temperaturbereich zu höheren Temperaturen hin verschieben lässt.[11] Eigene Untersuchungen haben ergeben, dass das Maximum der Materialgüte durch Nanostrukturierung zu noch höheren Temperaturen verschoben werden kann.[12, 13]

Dafür werden  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt und mit zwei unterschiedlichen kohlenstoffbürtigen nanoskopischen Inklusionsmaterialien versehen: Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Aktivkohle (AC) in unterschiedlichen Mengen. Desweiteren soll der Vergleich zweier Synthesemethoden zur Herstellung der inklusionshaltigen Proben durchgeführt werden und die entstehenden mikrostrukturellen Eigenschaften und deren Einfluss auf die Transportprozesse analysiert werden. Die sich einstellenden thermoelektrischen Parameter werden anschließend vergleichend

gegenübergestellt und es soll versucht werden, die Prozesse im Materialsystem nachzuvollziehen.

Ebenso soll evaluiert werden, welchen Einfluss die Röhrenstruktur der CNTs auf die Transportparameter hat und ob ähnliche Ergebnisse auch mittels anderer struktureller Gegebenheiten erzielt werden können. CNTs wurden wegen der sehr hohen elektrischen Leitfähigkeit als Inklusionsmaterial ausgewählt, die in Kombination mit den weiteren guten thermoelektrischen Charakteristika sowie der besonderen nanoskaligen und niederdimensionalen Struktur für die Erreichung optimaler Gütefaktoren prädestiniert erscheint.[14, 15]

## 2. Einführung in das Arbeitsgebiet

### 2.1. Grundlagen der Thermoelektrik

Der Grundstein der Thermoelektrik wurde bereits vor mehr als zwei Jahrhunderten mit der Entdeckung der Thermokonverter gelegt und erfuhr seitdem, maßgeblich den Erkenntnissen von *Seebeck*, *Peltier* und *Thomson* geschuldet, eine stetige Weiterentwicklung bis hin zu dem souveränen Wissenschaftszweig, den die Thermoelektrik heute darstellt.[16 - 18] Das Verständnis über ablaufende Prozesse und zugrundeliegende Zusammenhänge bei der Umwandlung von Strom in Wärme und umgekehrt wurde dabei kontinuierlich weiterentwickelt; die Umwandlung selbst war jedoch seit jeher von geringer Effizienz begleitet, was sich am von Altenkirch definierten thermoelektrischen Gütefaktor (figure of merit)  $ZT$  ablesen lässt,[19] einer dimensionslosen, quantitativen Maßzahl, die theoretisch unbegrenzt groß sein kann.[20] Bis zur gezielten Nutzung entsprechender Nanoeffekte schien ein Gütefaktor größer als eins jedoch in der Praxis als schwer bzw. je nach eingesetztem Thermoelektrikum als unmöglich realisierbar. Ursächlich war, dass mit den eingesetzten Methoden die drei den Gütefaktor bestimmenden physikalischen Größen Seebeck-Koeffizient  $S$  [V/K], elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  [S/m] und Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  [W/mK] nicht unabhängig voneinander verändert werden konnten. Nach vielen Jahren geriet mit der gezielten Anwendung verschiedener Methoden der Nanostrukturierung eine vielversprechende Strategie in den Leuchtkegel akademischen Interesses, um dieses Problems ledig zu werden. Im folgenden Abschnitt werden die drei Effekte skizziert, die im Hinblick auf die Effizienz der Energieumwandlung von Relevanz sind.

*Thomas Johann Seebeck* legte 1821 mit einem einfachen Experiment den Grundstein der Thermoelektrik und führte eine der maßgeblichen Größen ein, den Seebeck-Koeffizienten. In seinem Experiment beobachtete er, dass eine Magnetsnadel, die von einer Leiterschleife zweier Metalle umgeben ist, eine Auslenkung erfährt, sobald verschiedene Temperaturen an den beiden Verbindungsstellen angelegt werden.[16] Erst später wurde diese Beobachtung von *Ørsted*, dahingehend interpretiert, dass das beobachtete Magnetfeld, von einer (Thermo-)Spannung induziert wurde, die sich infolge der angelegten Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kontaktstellen der beiden elektrischen Leiter bzw. Halbleiter einstellte.[21] Ladungsträger flossen dabei von der warmen zur kalten Seite des Materials und etablierten eine messbare Spannung. Physikalisch stellt der Seebeck-Koeffizient  $S$  [V/K] den Quotienten aus Spannungsdifferenz  $\Delta U$  [V] und Temperatur-differenz  $\Delta T$  [K] dar.

$$\text{Seebeck-Koeffizient: } S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (2.1.1)$$

Der Seebeck-Koeffizient nicht entarteter Halbleiter nimmt im Falle eines Lochleiters ( $p$ -Leiter) positive und im Falle eines Elektronenleiters ( $n$ -Leiter) negative Werte an. Diese Beziehung ist bei entarteten Halbleitern nicht immer gültig.

Im Jahr 1834, mehr als ein Jahrzehnt nach *Seebecks* Entdeckung, beobachtete *Jean Charles Peltier* beim Durchfließen eines elektrischen Stromes  $I$  durch zwei Kontaktstellen unterschiedlicher Leiter- bzw. Halbleitermaterialien die Aufnahme von Wärmeenergie  $Q$  an einer Kontaktstelle bzw. die Abgabe einer solchen an der anderen („Peltierwärme“).

$$\text{Peltierkoeffizient: } \Pi = \frac{Q}{I} \text{ bzw. } \Pi = S \cdot T \quad (2.1.2)$$

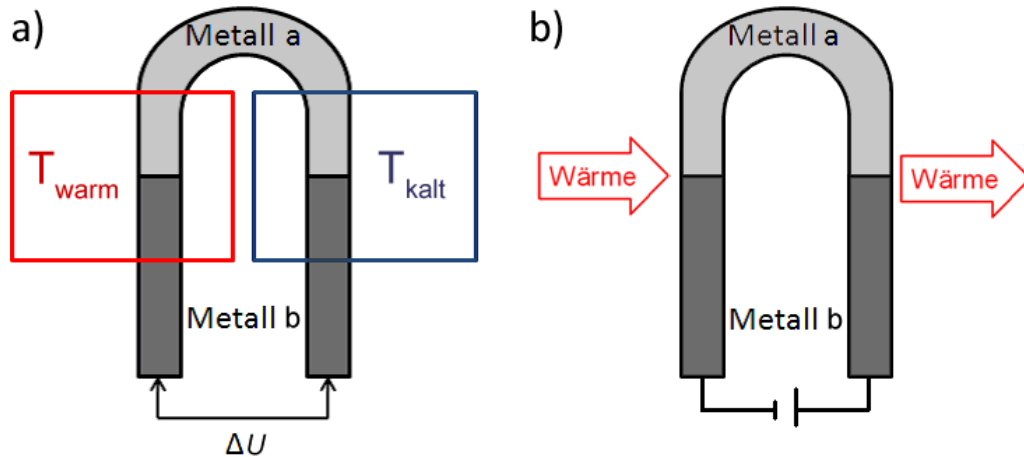


Abb. 2.1.1. Schematische Darstellung des Seebeck- und Peltiereffektes a) Zwei verschiedene Temperaturen  $T_{\text{warm}}$  und  $T_{\text{kalt}}$  liegen an den Kontaktstellen zweier elektrischer Leiter an und erzeugen eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Dabei entsteht eine elektrische Spannung, die sogenannte Thermospannung  $\Delta U$ , deren Wert vom Temperaturgradienten abhängt. b) Ein Strom fließt durch die zwei Kontaktstellen zweier elektrischer Leiter. An einer Kontaktstelle wird Wärmeenergie  $Q$  abgegeben, an der anderen aufgenommen. (geändert nach [2])

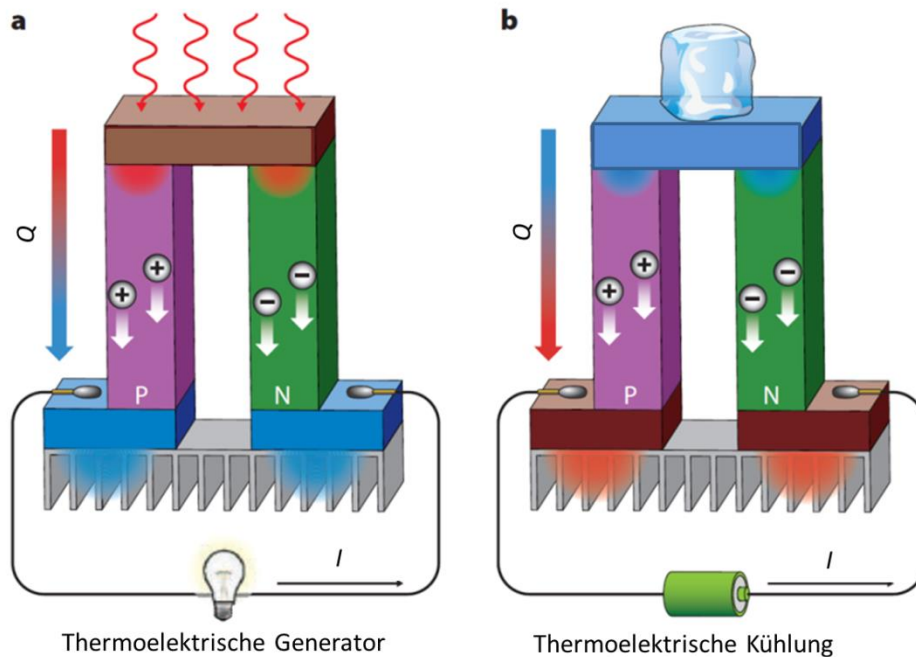
Der von Peltier entdeckte und nach ihm benannte Peltiereffekt wurde 1838 von *Emil Lenz* mithilfe eines anschaulichen Experimentes demonstriert. Er platzierte einen Wassertropfen auf einer Verbindungsstelle zweier Metalle, welcher gefror, sobald ein elektrischer Strom die Leitschleife durchfloß; mit Umkehren der Stromrichtung konnte das Eis anschließend wieder zum Auftauen gebracht werden. Die millionenfach genutzten Peltierkühler der Gegenwart basieren auf dieser Erkenntnis.[22]

Ein weiterer Effekt erklärt das Emittieren und Absorbieren sogenannter Thomsonwärme entlang eines stromdurchflossenen homogenen Leiters. Die Thomsonwärme hängt dabei von der Temperaturdifferenz und der Stromstärke ab und verhält sich dahingehend analog zur „Peltierwärme“.[18]

$$\text{Thomsonkoeffizient: } \Gamma = \frac{Q}{I \cdot \Delta T} = \frac{\Delta S \cdot T}{\Delta T} \quad (2.1.3)$$

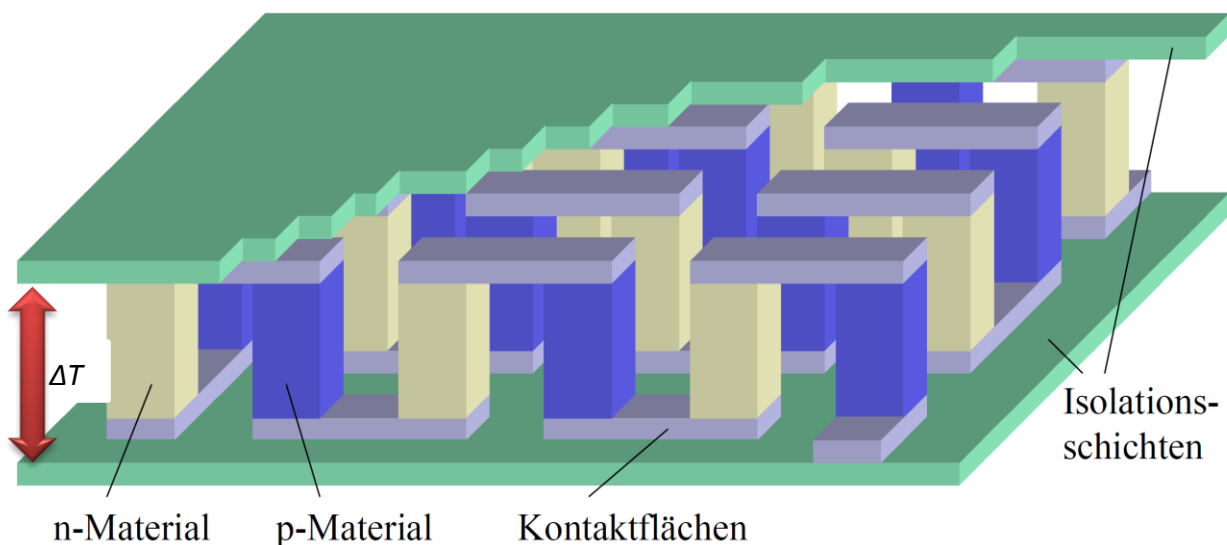
Aus den beschriebenen Effekten und Beobachtungen gingen verschiedene technische Umsetzungen dieser Prinzipien hervor. So basieren die thermoelektrischen Generatoren etwa auf dem Seebeck-Effekt und thermoelektrische Kühlanlagen funktionieren, wie erwähnt, zur Ausnutzung des Peltiereffekts. Es gelten jedoch auch Voraussetzungen für die praktische Umsetzung dieser Prinzipien, wie etwa das Vorhandensein / die Verfügbarkeit von  $p$ - und  $n$ -Leitern, die im Idealfall vergleichbare elektrische und mechanische Eigenschaften aufweisen sollen. Durch eine Metallbrücke verbunden, bilden die zwei Leiter die Schenkel eines Thermopaars, das für thermoelektrische Anwendungen nutzbar gemacht werden

kann (siehe Abb. 2.1.2). Dabei kann diese Installation für stromerzeugende Zwecke, also als Generator (Abb. 2.1.2 a), dienen oder als Kühlinstrument fungieren (Abb. 2.1.2 b).



**Abb. 2.1.2.** Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Moduls, das a) als Generator und b) aktives Kühlelement genutzt werden kann. a) Eine eingestellte Temperaturdifferenz bewirkt, dass die Ladungsträger im Material (Elektronen und Löcher) von der heißen zur kalten Stelle des Materials wandern und einen messbaren Strom erzeugen. b) Bei Anlegen eines Stromes wird an der einen Kontaktstelle Wärmeenergie erzeugt, die an der anderen Kontaktstelle wieder absorbiert wird. (geändert nach [23])

Mehrere Hundert dieser Thermopaare können zu einem thermoelektrischen Generatormodul verbunden werden (Abb. 2.1.3), um so Spannung und Leistung zu erhöhen. Dafür werden die einzelnen Thermoschenkel elektrisch in Serie und thermisch parallel geschaltet.



**Abb. 2.1.3.** schematischer Aufbau eines TE Moduls aus *n*- und *p*-leitenden Materialien. (geändert nach [24])

Eine Nutzbarmachung dieser Generatoren wurde 1958 von A. F. Joffe beschrieben,[25] der Radiogeräte mithilfe der Abwärme einer Öllampe mit Strom versorgte. Die Effizienz der



Energieumwandlung wird seit 1909 mit der von *Altenkirch* eingeführten dimensionslosen Gütezahl quantifiziert:

$$ZT = S^2 \sigma \kappa^{-1} T. \quad (2.1.4)$$

Die drei physikalischen Größen Seebeckkoeffizient  $S$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  stehen, vermittelt über die elektronische Bandstruktur der Materialien und die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit, in einer Abhängigkeit zueinander. Daraus resultiert, dass ohne Methoden der Nanostrukturierung (oder anderen Strukturveränderungen) eine gezielte Optimierung einer dieser physikalischen Größen nur schwer möglich ist, ohne dabei die übrigen Größen zu beeinflussen. Neben der Nanostrukturierung gibt es heute jedoch auch alternative Möglichkeiten, wie das gezielte Einbauen von Punktdefekten oder die Ausnutzung der Anharmonizität von Gitterschwingungen bis hin zum gezielten Design der Bandstrukturen (band structure engineering). Als eine für den Gütefaktor besonders maßgebliche Variable stellt sich auch der Leistungsfaktor ( $LF$ ) dar, der sich aus der elektrischen Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten ergibt:  $LF = S^2 \sigma$ . Der Leistungsfaktor beschreibt die „elektronische“ Komponente des Gütefaktors und hängt stark von der elektronischen Bandstruktur der Materialien ab.

Als Maßzahl der Energieerzeugung fungiert der thermoelektrische Wirkungsgrad  $\eta$  bzw.  $COP$  (coefficient of performance), die sich, wie in Gl. 2.1.5 und 2.1.6 ersichtlich, aus den gemittelten  $ZT$ -Werte und dem Carnot'schen Wirkungsgrad herleiten lassen

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{warm}} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT_{mittel}}-1}{\sqrt{1+ZT_{mittel}}+\frac{T_{kalt}}{T_{warm}}} \quad (2.1.5)$$

$\eta$  = Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators

$$COP = \frac{T_{warm}}{\Delta T} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT_{mittel}}-\frac{T_{warm}}{T_{kalt}}}{\sqrt{1+ZT_{mittel}}+1} \quad (2.1.6)$$

$COP$  = Wirkungsgrad einer thermoelektrischen Kühlung

$T_{warm}$  und  $T_{kalt}$  sind die Temperaturen vom warmen bzw. kalten Ende des Moduls,  $\Delta T$  gibt deren Differenz an. Aus der Formel geht hervor, dass hohe  $ZT$ -Werte in Kombination mit einer hohen Temperaturdifferenz die zentralen Voraussetzungen zur Erreichung optimaler Wirkungsgrade darstellen. Gegenwärtig ist der Wirkungsgrad vieler thermoelektrischer Generatoren mit unter 10 % ausbaufähig; so resultiert ein  $ZT$ -Wert von 0,8 in einem thermoelektrischen Wirkungsgrad von 5 - 6 %. Eine Vervielfachung dieses  $ZT$ -Wertes würde einen Wirkungsgrad von bis zu 30 % bedeuten.[4]

Die Suche nach geeigneten thermoelektrischen Materialien oder Materialkombinationen stellt sich nun dadurch als diffizil dar, dass natürliche Stoffe hoher elektrischer Leitfähigkeiten oftmals zugleich auch gute Wärmeleiter sind. Dieser Umstand wird auch im Wiedemann-Franz-Gesetz zum Ausdruck gebracht, das besagt, dass eine Erhöhung der

elektrischen Leitfähigkeit eine gleichzeitige Zunahme der Wärmeleitfähigkeit nach sich zieht.[26] Weiterhin führt auch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zu einer Abnahme des Seebeck-Koeffizienten. Es gilt also einen Kompromiss zwischen zu geringen Seebeck-Koeffizienten (Metalle) und einer zu großen Bandlücke (Isolatoren) zu finden. Demnach sind die Materialien, die sich für den Einsatz als Thermoelektrikum am besten eignen, im Übergangsbereich von Halbleitern zu Halbmetallen zu finden, was in Abbildung 2.1.4, neben der Interdependenz der einzelnen Variablen und ihrer Einflussnahme auf den  $ZT$ -Wert veranschaulicht wird. Ein hinsichtlich der thermoelektrischen Variablen geeignetes Thermoelektrikum ist folglich ein Material, das bei hohen elektrischen Leitfähigkeitswerten und Seebeck-Koeffizienten eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Entsprechend der Abb. 2.1.4 kann für Halbleiter eine optimale Ladungsträgerkonzentration bei  $10^{19}/\text{cm}^3$  abgelesen werden.

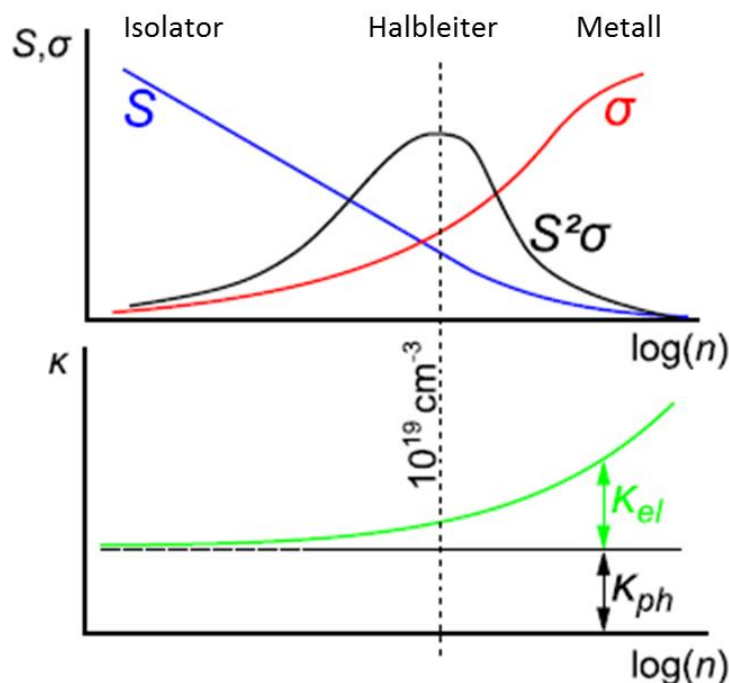


Abb. 2.1.4. Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf Seebeckkoeffizienten, elektrische und thermische Leitfähigkeit. Das Maximum des  $LF$  liegt im Übergangsbereich Halbleiter-Halbmetall bei einer Ladungsträgerkonzentration von etwa  $10^{19}/\text{cm}^3$ . (geändert nach [27])

Die Temperaturabhängigkeit der Variablen, die den  $ZT$ -Wert definieren erschwert die Optimierung der Materialverbände weiterhin und bedingt die Tatsache, dass verschiedene Materialsysteme ihren optimalen Wirkungsgrad in festgelegten Temperaturbereichen aufweisen (z.B. „Tiefemperaturthermoelektrika“).[2] Diese Temperaturabhängigkeit des  $ZT$ -Wertes aufgrund der Spezifität der einzelnen Elemente ist in Abb. 2.1.5 anhand einiger bekannter thermoelektrischer Materialverbände dargestellt.

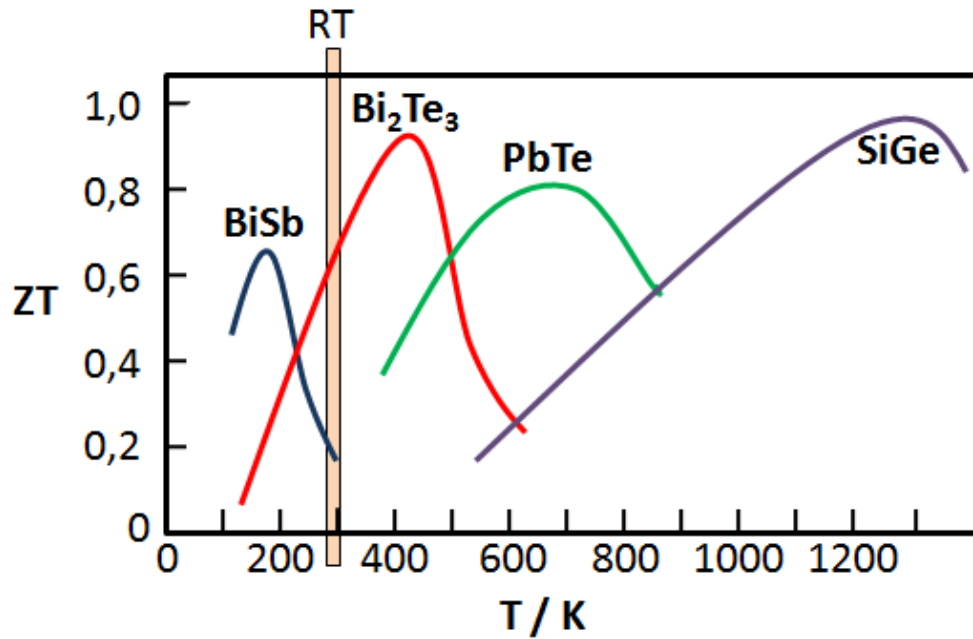


Abb. 2.1.6.  $ZT$ -Werte für einige thermoelektrische Materialsysteme des  $n$ -Types in Abhängigkeit von der Temperatur.[28]

Demnach gibt es je nach vorliegendem Temperaturbereich entsprechende Materialsysteme zur Realisierung bestmöglicher Gütefaktoren; so sind etwa für Temperaturen unter Raumtemperatur bestimmte Bismut-Antimon-Verbindungen prädestiniert.[12, 13] Bismuttellurid und ihre Mischkristalle und dotierten Vertreter hingegen eignen sich besser für Temperaturen leicht über Raumtemperatur.[29 - 31] Für noch höhere Temperaturen (um 300 °C) sind dann Blei-Tellurid-Verbindungen und ihre dotierten Formen [31] bzw. Silicium-Germanium-Legierungen bei Temperaturen um 1000 °C die Materialsysteme der Wahl.[32, 33]

## 2.2. Thermoelektrische Transportprozesse

Im folgenden Abschnitt sollen für Thermoelektrika relevante Transportprozesse und -parameter zusammenfassend skizziert werden, um so die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Arbeit erforderlich sind, zu resümieren.

Für viele thermoelektrische Systeme ist eine Analyse der Bandstruktur von hohem Erkenntnisgewinn. Die dicht beieinanderliegende elektronischen Energieniveaus einzelner Atome spalten in einem Kristall auf und können als Kontinuum beschrieben werden, das die Bandstruktur des Festkörpers definiert. Die einzelnen Bänder werden dabei von Bandlücken getrennt. Die Besetzung der Bänder sowie die energetische Position der Bandlücke bestimmt dabei, ob das Material als Isolator, Metall oder Halbleiter klassifiziert werden kann. Während bei Metallen das Fermi-Niveau innerhalb eines Bandes liegt, liegt es bei Halbleitern und Isolatoren innerhalb der Bandlücke. Als Valenzband wird dabei jenes Energieband definiert, welches bei Temperaturen des absoluten Nullpunktes vollständig mit Elektronen besetzt ist, während das energetisch nächst höhere Band unbesetzt ist. Dieses Band wird Leitungsband genannt.

Materialien die als Isolatoren klassifiziert werden können, sind durch eine große Bandlücke (mehrere eV) charakterisiert, so dass bei moderaten Temperaturen praktisch keine thermische Anregung der Elektronen möglich ist. Im Metall hingegen können sich Elektronen, dank der fehlender Bandlücke, auch ohne thermische Anregung als Ladungsträger am Stromfluss beteiligen. Im Metall gehen mit einer Erhöhung der Temperatur in der Regel keine gesteigerten Leitfähigkeiten einher, da die Mobilität der Elektronen aufgrund von Streuung an vermehrt auftretenden Gitterschwingungen abnimmt. Halbleiter schließlich zeichnen sich durch eine Bandlücke im Bereich von bis zu 3 - 4 eV aus, so dass sie am absoluten Nullpunkt nichtleitend sind, da das Leitungsband leer ist und keine Elektronen aus dem vollbesetzten Valenzband angeregt werden. Durch thermische Anregung des Systems können Elektronen jedoch vom Valenz- in das Leitungsband gehoben werden, wo sie sich dann nahezu frei bewegen können. Gleichzeitig entstehen Löcher im Valenzband, die ebenfalls zur Leitfähigkeit beitragen. Mit steigenden Temperaturen werden immer mehr Elektronen angeregt, wodurch die Leitfähigkeit zunimmt und weswegen diese Materialien auch trivial als „Heißleiter“ bezeichnet werden. Zusätzlich können Halbleiter in „direkte“ (Maximum des Valenzbandes und Minimum des Leitungsbandes haben gleichen Quasiimpuls) und „indirekte“ (Extrema von Valenz- und Leitungsband unterscheiden sich im Quasiimpuls) Halbleitern unterteilt werden.[34]

Intrinsische Leitfähigkeit liegt in Halbleitern vor, sobald die Zahl der Ladungsträger die durch Fremdatome eingebracht wird im Vergleich zu den ins Leitungsband thermisch angeregten Ladungsträgern vernachlässigt werden kann. Extrinsische Leitfähigkeit hingegen bezeichnet den durch Elektronen ( $n$ -Leitung) oder Löcher ( $p$ -Leitung) der Fremdatome forcierten Stromfluss. Da die Dotieratome typischerweise energetische Niveaus in der Bandlücke nahe des Leitungsbandes besetzen, können bereits bei tiefen Temperaturen Elektronen der

Fremdatome ins Leitungsband angeregt werden (bzw. Elektronen des Valenzbandes ins Niveau des Fremdatoms bei *p*-Dotierung) einen effektiven Beitrag zum Stromfluss, der jedoch bei hohen Temperaturen deutlich geringer ausfällt als der Anteil der intrinsischen Leitung. Da in Halbleitern, wie erwähnt, zwei Ladungsträgerarten den elektrischen Transport beeinflussen spricht man hier von bipolarer Leitfähigkeit, wobei im extrinsischen Bereich eine Ladungsträgersorte überwiegt und die andere vernachlässigt werden kann. Im intrinsischen Bereich hingegen sind beide Ladungsträgerarten zu betrachten.[34]

Da für die Leitereigenschaften eines Materials auch von Relevanz ist, wie und in welchem Maße die Ladungsträger durch Streuevents gehindert werden, soll an dieser Stelle noch kurz erwähnt werden, dass die Art des dominierenden Streumechanismus maßgeblich von der Temperatur bestimmt wird. Generell können Ladungsträger in einem Kristall entweder durch Streuung an Gitterschwingungen bzw. Phononen und Streuung an Störstellen in ihrer Mobilität beeinträchtigt werden. Bei niedrigeren Temperaturen dominiert dabei die Streuung an ionischen Störstellen, während bei hohen Temperaturen die Streuung an Phononen dominiert.[34]

### 2.2.1. Die elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wird von der Lage des Fermi-niveaus und der Ladungsträgerkonzentration beeinflusst. Hohe elektrische Leitfähigkeiten sind zwar für einen hohen Leistungsfaktor erforderlich, führen aber infolge der erhöhten Ladungsträgerkonzentration zu einer für thermoelektrischen Anwendungen unerwünschten Zunahme der Wärmeleitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  gibt an, wie gut ein Stoff den elektrischen Strom leitet und ist die Proportionalitätskonstante zwischen Stromdichte und elektrischem Feld:

$$\sigma \cdot \vec{E} = \vec{j}. \quad (2.2.2)$$

$\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit,  $\vec{j}$  = Stromdichte,  $\vec{E}$  = elektrisches Feld

Nach der Theorie von *Drude* kann die elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern mit dem Verhalten von Elektronen im Elektronengas eines Kristalls beschrieben werden. Dabei stammt der Begriff „Elektronengas“ aus einer Übertragung des Modells aus der kinetischen Gastheorie und definiert die Elektronen als bewegliche Teilchen des Ladungstransportes. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes erfahren die Elektronen in Folge der Krafteinwirkung eine Beschleunigung, die zu Kollisionen mit den im Kristall vorhandenen Gitterschwingungen führt (in Drudes Modell erfolgte die Streuung an Atomrümpfen). Durch diese Zusammenstöße werden die Elektronen abgebremst, so dass sich eine mittlere Geschwindigkeit der Elektronen einstellt. Als ein Maß für die Häufigkeit der Kollisionen gilt die mittlere Stoßzeit, auch Relaxationszeit  $\tau$ .

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot \tau \cdot n}{m} \quad (2.2.3)$$

$e$  = Elementarladung,  $\tau$  = mittlere Stoßzeit,  $n$  = Ladungsträgerkonzentration,  $m$  = Elektronenmasse,  
 $\mu$  = Beweglichkeit der Ladungsträger

Integriert man in dieses Modell die Definition *Drudes* zur Beweglichkeit der Ladungsträger ( $\mu = \frac{e\tau}{m}$ ) folgt daraus die Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit, Beweglichkeit und Dichte der Ladungsträger:

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e. \quad (2.2.4)$$

Sind neben den Elektronen auch die Löcher am Ladungstransport beteiligt, nimmt die Gleichung 2.2.4 folgende Gestalt an:

$$\sigma = e \cdot (n\mu_n + p\mu_p). \quad (2.2.5)$$

$p$  = positive Ladungsträgerkonzentration,  $\mu_p$  = Beweglichkeit der positiven Ladungsträger,  $n$  = negative Ladungsträgerkonzentration,  $\mu_n$  = Beweglichkeit der negativen Ladungsträger

Das Drude-Modell ist allerdings von einigen Schwächen gekennzeichnet; so steht es etwa im Widerspruch zum Pauli-Prinzip, da in der Realität nicht alle Elektronen am Transport beteiligt sind. Weiterhin widerspricht es auch der statistischen Thermodynamik, wonach nicht alle Elektronen des Systems ein Teil des Elektronengases sein können. Als Folge dieser Schwächen im Modell von *Drude* wurde das Sommerfeld-Modell entwickelt.[35] In diesem Modell werden die Leitungselektronen in einem Metall als Fermigas betrachtet und es werden weiterhin Pauli-Prinzip und die effektiven Elektronenmassen berücksichtigt. In diesem Modell wird auch erklärt, dass der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur steigt.

### 2.2.2. Der Seebeck-Koeffizient

Wie schon beschrieben, herrscht eine Beziehung zwischen der Ladungsträgerkonzentration eines Materials und seinem Seebeck-Koeffizienten. Zur Quantifizierung dieses Verhältnisses kann die sogenannte Mott-Beziehung herangezogen werden:[6, 36]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B}{3eh^2} m^* \cdot T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad n = \frac{\sigma}{\mu e} \quad (2.2.1)$$

$k_B$  = Boltzman-Konstante,  $e$  = Elementarladung,  $h$  = Planck'sches Wirkungsquantum,  $m^*$  = effektive Masse der Ladungsträger,  $n$  = Ladungsträgerkonzentration

Gleichung (2.2.1) verdeutlicht, dass geringe Ladungsträgerkonzentrationen gegeben sein sollten, um einen möglichst hohen Seebeck-Koeffizienten zu erhalten. Vereinfachend kann eine Proportionalität zwischen dem Seebeck-Koeffizienten und  $n^{-2/3}$  festgestellt werden. Der eingangs erwähnten Abhängigkeit des Koeffizienten von der elektrischen Leitfähigkeit liegt

die Ladungsträgerkonzentration zugrunde, mit der diese beiden Größen in Verbindung stehen. Daraus ergibt sich zwangsläufig auch eine Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Bandlücke und der Lage des Fermi-niveaus. In der kinetischen Betrachtung stellt der Seebeck-Koeffizient die Energie zwischen der durchschnittlichen Energie der beweglichen Ladungsträger und der Fermienergie dar.[37] Bei einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration, etwa im Zuge einer Dotierung des Materials, steigen mittlere Energie der Ladungsträger und Fermienergie an. Da aber der Anstieg der Fermienergie weit größer ausfällt als die Erhöhung der Ladungsträgerenergie, sinkt in der Summe der Seebeck-Koeffizient.[38] Weiterhin ist der maximale Seebeck-Koeffizient eines Materials abhängig von der Temperatur, da er von der inhärenten Temperaturabhängigkeit der Bandlücke mitbestimmt wird. Für möglichst maximale Seebeck-Koeffizienten ist ebenso vonnöten, dass nur ein bestimmter Ladungsträgertyp ( $n$ - oder  $p$ ) dominant ist, da es bei gleichzeitigem Auftreten beider Typen (bipolare Leitung) zur gegenseitigen Aufhebung ihrer Effekte kommt.[34, 36] Trotz der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten kann man generell eine grobe Zuordnung verschiedener Materialien zu ihren potentiellen Seebeck-Koeffizienten vornehmen. Metalle etwa sind wegen des Fehlens einer Bandlücke und der hohen Ladungsträgerkonzentrationen durch geringe Seebeck-Koeffizienten charakterisiert, während Isolatoren hingegen potentiell hohe Seebeck-Koeffizienten erreichen. Halbmetalle liegen in dieser Kategorisierung im Mittelfeld (siehe Abb. 2.1.4).

### 2.2.3. Die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Materials Wärme vom wärmeren zum kälteren Teil zu transportieren. Dabei wird der Wärmetransport sowohl durch Phononen als auch Ladungsträger sowie, in vernachlässigbarem Maße, auch über Strahlung bestimmt.[39] Wie in Gleichung 2.2.6 gezeigt, ist es die Summe beider Transportarten, die die gesamte Wärmeleitfähigkeit des Materials beschreibt.

$$\kappa_{ges} = \kappa_p + \kappa_{EL}, \quad (2.2.6)$$

$\kappa_p$  = Anteil der Phononen am Wärmetransport,  $\kappa_{EL}$  = Anteil der Ladungsträger am Wärmetransport

Nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz für Metalle lässt sich mit der die Temperatur  $T$  und Lorentzzahl  $L_0$  der Anteil der Ladungsträger an der Wärmeleitfähigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit wie folgt angeben:

$$\kappa_{EL} = L_0 \cdot \sigma \cdot T. \quad (2.2.7)$$

Anhand der Gleichung 2.2.6 wird auch deutlich, dass die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit ebenfalls einen Anstieg erfährt. Daher ist es für thermoelektrische Anwendungen auch zielführend, den elektronischen Teil der Wärmeleitfähigkeit nicht zu stark zu reduzieren, da für möglichst hohe Gütefaktoren eine

hohe elektrische Leitfähigkeit benötigt wird. Die Lorenzzahl ist variabel und nimmt für entartete Halbleiter folgenden Wert an:  $L_0 = \frac{1}{3} \pi^2 \frac{k_B^2}{e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{V^2}{K^2}$ ; für nicht entartete Halbleiter hingegen ist:  $L_0 = 2 \frac{k_B^2}{e^2} = 1,48 \cdot 10^{-8} \frac{V^2}{K^2}$ . Dieser Beziehung Rechnung tragend, fokussieren sich gegenwärtige Optimierungsstrategien auf die Verbesserung des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit ohne die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich zu tangieren.

Bei der Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit eines Systems ist die Unterscheidung zwischen den hochfrequenten optischen und den niederfrequenten akustischen Phononen hilfreich. Das Verhältnis der beiden Spezies ergibt sich aus der Gitterstruktur und ist deshalb von Interesse, weil die akustischen Phononen aufgrund ihrer geringeren Anregungsenergie und hohen Gruppengeschwindigkeit den größeren Anteil des Wärmetransportes realisieren. Für die Wärmeleitfähigkeit weiterhin maßgeblich ist, wie stark die Phononen des Systems an einander, an Störstellen, den Ladungsträgern und verschiedenartigen Gitterstörungen gestreut werden. Neben der Möglichkeit  $\kappa_{EI}$  mathematisch zu bestimmen, lässt sich mit dem Debye-Modell auch eine Berechnung des phononischen Anteils des Wärmetransports realisieren, bei der die akustischen Phononen maßgeblich sind und für alle Polarisationsrichtungen der Phononen einheitlich die Schallgeschwindigkeit  $v$  angenommen wird. Dieses Modell arbeitet mit einem einatomigen Gitter und benutzt bei mehratomigen Kristallen die gemittelten Massen. Bestandteil des Modells ist die Dispersionsrelation  $\omega$ , die das Produkt aus Schallgeschwindigkeit  $v$  und Wellenvektor  $\vec{k}$ , darstellt:  $\omega = \vec{k} \cdot v$ . Für die Gültigkeit des zugrundeliegenden Modells muss die empirische Matthiessen'sche Regel beachtet werden, „nach der die Summe aller Reziprokwerte einzelner Relaxationszeiten der verschiedenen Streumechanismen die gesamte reziproke Relaxationszeit für die Phononenstreuung  $\tau$  ergibt“.[34, 39, 40] Die Berechnung des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit erfolgt schließlich unter Zuhilfenahme der Debye-Temperatur  $\theta_D$  und der reduzierten Phononenfrequenz  $x$ .

$$\kappa_p = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \tau e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad (2.2.8)$$

Es gibt verschiedene Streumechanismen, die sich nach den beteiligten Streuzentren und den daraus resultierenden Relaxationszeiten unterscheiden lassen.

- I) Bei der Kollision von Phononen untereinander kann es zur Entstehung“ oder „Vernichtung“, also zur Fusionierung beider Phononen bzw. unter Ablauf sog. Umlappprozesse zur Aufhebung eines der beiden Phononen kommen. Dieser bedeutende Streumechanismus führt als einziger zu einer Änderung der Energieimpulse und findet bei höheren Temperaturen und damit einhergehenden wachsenden Zahlen angeregter Phononen häufiger statt. Für die Relaxationszeit  $\tau$  gilt nach dem Rayleigh-Gesetz folgende Beziehung:  $\tau = \frac{A}{\omega^2}$  ;  $A$  ist eine Konstante.[41]



- I) Beim Phänomen der Elektron-Phonon-Streuung ist die Wellenlänge der beteiligten Streupartner für die sich ergebenden Relaxationszeiten von zentraler Relevanz. Übertrifft die Wellenlänge des Elektrons die des Phonons, ergibt sich als Näherung der Relaxationszeit :  $\tau \sim \frac{1}{\omega}$ ; im gegensätzlichen Fall gilt:  $\tau \sim \frac{1}{\omega^2}$ .
- II) Ein dritter Streumechanismus ist die Phononenstreuung an Punktdefekten. Diese sind Kristallbaufehler in der nullten Dimension. Diese Defekte sind entweder Schottky-Defekte (unbesetzte Gitterpositionen), Anti-Schottky-Defekte (Atome auf Zwischengitterplätzen) und Frenkel-Defekte (Atom versetzt auf Zwischengitterposition statt auf Gitterposition), die faktisch in jedem realen Kristallgitter vorliegen. Hier gilt:  $\tau = \frac{B}{\omega^4}$ ;  $B$  ist eine Konstante.
- III) Als letzter Streumechanismus soll hier die Streuung der Phononen an Korngrenzen, also an zwiedimensionalen Gitterfehlern, genannt werden. Im Gegensatz zu den anderen Mechanismen, wird diese Streuvariante nicht von der Systemenergie bestimmt und die Häufigkeit der Streueignisse weist hingegen eine direkte Beziehung zur Korngröße  $L$  auf, aus der sich für die Relaxationszeit folgende Beziehung herleiten lässt:  $\tau = \frac{L}{v}$ .

Schon 1968 konnten *Goldsmid* und *Penn* in ihrer Arbeit den Nachweis für einen Zusammenhang zwischen Korngröße und einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit erbringen.[42] Durch die gezielte Wahl geeigneter Synthesemethoden können die Korngrößen des Materials so eingestellt werden, dass sie kleiner sind als die mittlere freie Weglänge der beteiligten Phononen und diese so effektiv streuen, andere Ladungsträgertransportprozesse werden dabei nicht sehr stark beeinträchtigt.

Strategien zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit setzen daher oft bei der Erhöhung von Korngrenzen an, da diese einerseits einen großen Anteil bei der Streuung der Phononen ausmachen und andererseits durch Methoden der Nanostrukturierung die elektrischen Transportprozesse weitestgehend unbeeinträchtigt bleiben können.

## 2.3. Strategien zur Erhöhung des ZT-Wertes

Damit Materialien für thermoelektrische Anwendungen gut geeignet sind, müssen sie einige materialspezifische Kriterien, wie etwa eine moderate Bandlücke (bis 0,5 eV) erfüllen. Eine bestimmte Ladungsträgerkonzentration (ca.  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) ist dabei ebenso vorteilhaft, wie eine Mobilität der Ladungsträger im Bereich von  $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . [43] Wie schon erwähnt, sind weiterhin möglichst minimale thermische Leitfähigkeiten zielführend, welche mit diversen Legierungs- oder Dotierungsmethoden realisiert werden können. Einige Elemente (und ihre entsprechenden intermetallischen Verbindungen) sind wegen ihrer geringen phononischen Wärmeleitfähigkeit, ein Charakteristikum von Elementen mit niedriger Debyetemperatur, für den Einsatz als Thermoelektrika prädestiniert, zu diesen gehören u.a.: Pb, Hg, Bi, Tl, Sb, S, Te und Se.

Lange galt das sog. „Legierungslimit“ als die minimal erreichbare Wärmeleitfähigkeit halbleitender Feststoffe, was sich erst mit den Möglichkeiten der Nanostrukturierung änderte. [44] Erzielte Erfolge bei der Steigerung des Leistungsfaktors durch Dotierungen wurden stets durch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit kompensiert, eine Folge der aus der Dotierung resultierenden Zunahme der Ladungsträgerkonzentration. Im Jahre 1995 wurde von *G. Slack* das Phonon-Glass-Electron-Crystal-Konzept (PGEC) postuliert, welches besagt, dass die Wärmeleitfähigkeit wie im Glas sehr gering sein sollte, während sich die Elektronen wie im perfekten Kristall verhalten müssten, um thermoelektrische Anwendungen zu begünstigen. [45]

Wie schon erwähnt, gestaltete sich, ablesbar am „Legierungslimit“, die getrennte Optimierung der einzelnen Variablen des Gütefaktors in der Praxis lange Zeit als nicht realisierbar. Mit der Herstellung nanoskaliger Strukturen eröffneten sich erstmals Möglichkeiten zur separaten Einflussnahme auf die Parameter des Gütefaktors. [4] Die so gewonnene bedingte Interdependenz der thermischen und elektrischen Parameter, die mit den ZT-Wert darstellen, ist mit der gezielten Streuung mittel- und langwelliger Phononen und der elektronischen Bandstruktur nachvollziehbar. Die Gitterwärmeleitfähigkeit ist als einziger Parameter theoretisch nicht von der elektronischen Bandstruktur abhängig, weswegen diese Variable häufig den Ansatzpunkt für Strategien zur Steigerung des ZT-Wertes darstellt. Neben der Nanostrukturierung rückten auch andere Optionen zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit in den Fokus, die z.B. mit komplexen Kristallstrukturen, wie Clathraten [46] und Zintlphasen [6, 47, 48] arbeiteten. Weiterhin wurden auch Wirt-Gast-Strukturen untersucht, zu deren bekanntesten Vertretern die Skutterudite gehören. [49, 50] Schließlich gelang es 2005 *M. Mikami, R. Funahashi* bei dotierten Polykristallen aus  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  auch ohne Nanostrukturierung einen größeren Leistungsfaktor zu erzielen und dabei die Wärmeleitfähigkeit weitgehend konstant zu halten. [51] Auch hohe Dotierungsgraden oder stark von der stöchiometrischen Idealstruktur abweichende Zustände können zu synergistischen Effekten der Störstellen führen, die zusätzliche Wirkungen bei den elektronischen Strukturen zeigen. [52] Weiterhin können, wenn neutrale oder ionisierte Punktdefekte als Streuzentren fungieren, diese etwa die Konzentration der

Ladungsträger beeinflussen, aber parallel auch Einfluss auf deren Mobilität ausüben. Da der Fokus dieser Arbeit jedoch auf der Nanostrukturierung bzw. Inklusion liegt, wird auf andere Methoden an dieser Stelle nicht vertiefend eingegangen.

Zur Herstellung von Nanostrukturen verschiedenster Materialsysteme gibt es zwei Herangehensweisen, die als „bottom-up“- und „top-down“-Methode bekannt sind. Hierbei beschreibt die „bottom-up“-Methode den klassischen synthesechemischen Ansatz zur Nanopartikelherstellung, bei dem aus einer molekularen Vorläuferstruktur komplexere Verbände hergestellt werden können. Dieser Ansatz umfasst eine Vielzahl an Verfahren, wie die Darstellung von Nanodrähten und -röhren mittels Vapour-Liquid-Solid (VLS) [53, 54], Electrospinning oder der Abscheidung an anodisch oxidierten Aluminiumoxidtemplaten (AAO-Templaten).[55] Mit der „bottom-up“-Methode lassen sich Nanostrukturen verschiedener Dimensionalität erzeugen, da das Spektrum möglicher Synthesen recht groß ist. Auch physikalische Methoden zur Abscheidung von Schichten wie Chemical Vapor Deposition (CVD) [56, 57], Molecular Beam Epitaxy (MBE) und Pulsed Laser Deposition (PLD) sind dieser Strategie zuzuordnen. Der gegenteilige „top-down“-Ansatz beschreibt nun die Überführung vom Volumenmaterial in die nanoskopische Dimension, was häufig mittels mechanischer Verfahren erreicht wird. Die Herstellung von Legierungen durch Kugelmahlen stellt ein Beispiel für den „top-down“-Ansatz dar und wurde schon in vielen Arbeiten realisiert.[58, 59]

Mit beiden Ansätzen lassen sich eine Vielzahl verschiedenster Strukturen herstellen, die teilweise weiterführende Verwendungsmöglichkeiten eröffnen. So können etwa Nanopartikel, anders als Nanodrähte oder dünne Schichten, zu sog. Nanokompositen verarbeitet werden. Einen schematischen Überblick der enormen Vielfalt an verschiedenen thermoelektrischen Strukturen, die die große Zahl der Publikationen aus diesem Forschungsfeld erklärt [60 - 62], liefert die folgende Abbildung 2.3.1 Neben thermoelektrischen Materialien, die auf einer Mischung verschiedener Nanopartikel oder verschiedenen Größenverhältnissen basieren, sind auch Nanopartikel in Kombination mit bulk-Materialien dargestellt.

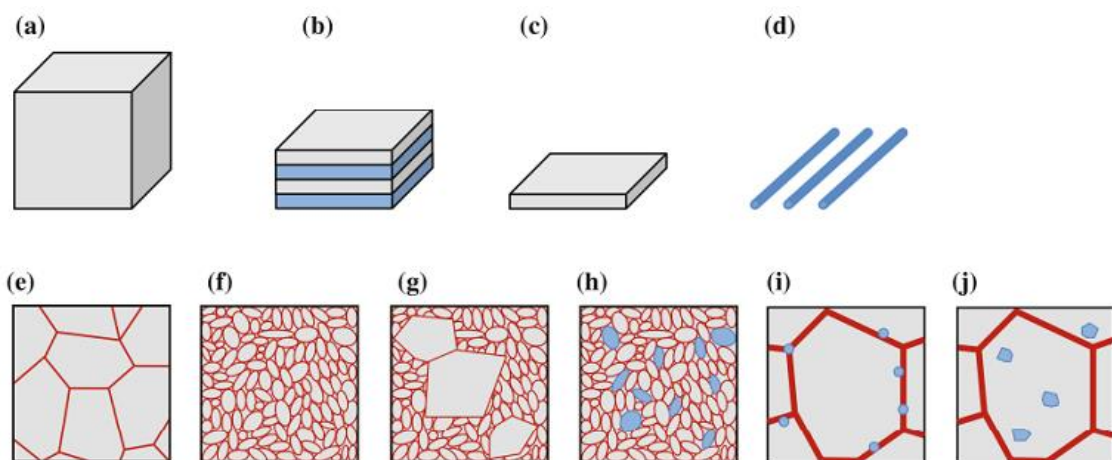


Abb. 2.3.1. Schematische Darstellung möglicher thermoelektrischer Strukturen: a) bulk-Material, b) Überstruktur, c) dünne Schicht, d) Nanodrähte, e) Mikropartikel, f) Nanopartikel, g) Mischung verschieden großer Partikel, h) Mischung verschiedener Nanopartikel, i) Co-Kompaktierung von Nanopartikeln und bulk-Material, j) Nanoausscheidungen, entstanden bei der Kompaktierung von bulk-Material.[63]

Generell lassen sich mit den Methoden der Nanostrukturierung zwei hauptsächliche Strategien zur Erhöhung des  $ZT$ -Wertes herausstellen. Entweder steht die Erhöhung des Leistungsfaktors oder die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit dabei im Vordergrund, um eine Maximierung des Gütefaktors zu erreichen, wobei eine Kombination beider Ansätze natürlich ideal wäre. Der in dieser Arbeit gesetzte Fokus auf die durch die Nanostrukturierung bewirkte Erhöhung der Grenzflächen im System, die faktisch als ausgedehnte Kristalldefekte zu betrachten sind, stellt dabei neben der Entwicklung von Materialien mit geringer intrinsischer Wärmeleitfähigkeit oder der Nutzung mittels fester Lösungen generierter Präzipitate, nur eine Option dar.[11] Strategien zur Steigerung des  $LF$  basieren hingegen auf der Optimierung bekannter Materialien durch Dotierungen oder die Erforschung und Nutzung nanoskaliger Materialsysteme. Zusammenfassend stellen sich bei der Suche nach effizienten Thermoelektrika die Bandlückenbreite, Form und Breite der Bänder am Fermi-niveau sowie die Beweglichkeit, Konzentration und effektive Massen der Ladungsträger als entscheidende Parameter dar.

#### **2.3.1. Ansätze zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit**

Wie schon 1968 von *Goldsmid* und *Penn* theoretisch herausgearbeitet wurde, besteht eine Beziehung zwischen der Korngröße und den physikalischen Eigenschaften eines Materialsystems.[42] Sie zeigten, dass sich die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit reziprok zu der Wurzel der Korngröße verhält. Daher spielt die Wahl des Syntheseweges, der auch die mittlere Partikelgröße und Uniformität der Partikelform determiniert, nicht nur für die Präsenz etwaiger Defekte eine Rolle, sondern ist auch für die Kompatibilität für großtechnische Anwendungen relevant. Anhand kompakterter  $n$ - und  $p$ -Typ Silicium-Germanium-Legierungen konnte bereits in den 1980er Jahren nachgewiesen werden, dass der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit signifikant reduziert werden kann, wenn die Partikelgröße im Mikrometerbereich liegt.[64] Um eine verstärkte Phononenstreuung zu erzielen, kann man Partikel in einer Größe herstellen, deren Abstand zueinander kleiner ist als die mittlere freie Weglänge (MFW) der Phononen. Erreichen die Partikel eine kritische Größe, die kleiner ist als die MFW der Elektronen, kommt es zur unerwünschten Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Das Optimum der Korngröße liegt im Bereich zwischen der verhältnismäßig langen MFW der Phononen und der kürzeren MFW der Elektronen, um eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit bei konstanter elektrischer Leitfähigkeit zu erzielen.

Neben der Partikelgröße übt auch die Einheitszelle des Kristalls einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit aus, insofern es im Zuge einer Vergrößerung der Zellparameter zu einer reduzierten Gitterschwingung kommt. Die Ursache ist ähnlich gelagert wie bei dem Einfluss der Korngrößen: infolge eines komplizierteren Weges kommt es zur Verkürzung der MFW der Phononen. Wie *Hicks* und *Dresselhaus* 1990 in theoretischen Abhandlungen zeigten, herrschen auch in Übergitterstrukturen reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeiten vor.[65] Bei den damit verbundenen Theorien zur Beschreibung und Quantifizierung des

Wärmetransportes konnten in den letzten Jahren beachtliche Fortschritte erzielt werden. Trotz des fortschreitenden Erkenntnisgewinns ist der Zusammenhang zwischen den heute berechenbaren Spektren der Phononen und der Wärmeleitfähigkeit noch weitestgehend schwierig.[66, 67]

Um die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit mit gleichzeitig konstant bleibenden elektronischen Transporteigenschaften zu kombinieren, stellen Materialsysteme, in denen Nanopartikel in Legierungen eingebettet sind, einen vielversprechenden Ansatz dar. Hintergrund ist das Bestreben, die Streuung der lang- und mittelwelligen Phononen [44] mit Effekten wie dem Energiefiltern zu verknüpfen. Dementsprechend gilt es die Zahl der Versetzungen und Punktdefekte zu minimieren, was oftmals durch möglichst kleine Partikel oder sanfte Wachstums- oder Herstellungsprozesse erzielt werden soll, mit dem Ziel diese in die Legierungen zu integrieren. Idealerweise gilt es also, Elementkompositionen zu finden, die eine starke Phononenstreuung ermöglichen, aber gleichzeitig die MWF der Elektronen dabei nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigen.

Eine Realisierung dieses Prinzips gelang *N. Mingo et. al.* [68] mit Silizid- und Germanid-Nanopartikeln in einer  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ -Matrix. Dieses Materialsystem wurde von den Autoren hinsichtlich der optimalen Partikelgrößen sowie der idealen Elementkompositionen des Inklusionsmaterials untersucht, wobei die maßgeblichen Erkenntnisse der durchgeführten Analysen im Folgenden kurz skizziert werden. Ein zentrales Ergebnis der Untersuchung ist eine stärker reduzierte Wärmeleitfähigkeit von Systemen, deren Partikel in Legierungen inkludiert sind, gegenüber dem Pendant von Inklusionen in elementaren Matrizen. Durch das Fehlen extrinsischer Korngrenzen in elementaren Matrizen werden die lang- und mittelwelligen Phononen, denen ein Großteil des Wärmetransports zufällt, nicht gestreut. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Schwankungen in der Partikelgröße zwischen 10 nm und 100 nm keine nachteiligen Wirkungen zeitigen und sich die thermische Leitfähigkeit über diesen Bereich hinweg relativ gleichbleibend verhält, was eine sehr präzise Kontrolle der Partikelgröße nicht zwingend erforderlich macht. In diesem Kontext spielt die Fläche des Streuquerschnitts die maßgebliche Rolle, die sich neben der Partikelgröße auch durch Dichte- und Massedifferenzen der beteiligten Materialien und weiterhin durch die Phononenfrequenz ergibt. Die Verteilung der zugesetzten Nanopartikel ist wiederum für das Maß der Reduktion der Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung. So zeigte sich, dass gleichmäßig verteilte Nanopartikel im Vergleich zu agglomeratartigen Häufungen eine stärkere Reduktion nach sich ziehen. Theoretisch ist mithilfe der Inklusion verschiedener Silizid- und Germanidpartikel in eine  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ -Matrix eine Verdopplung des Gütefaktors bei 900 K und sogar eine Verhundertfachung bei Raumtemperatur möglich.[68] Das schon erwähnte Minimum der thermischen Leitfähigkeit über eine weite Spanne an Partikelgrößen hinweg, in Kombination mit der Vielzahl möglicher Metall- und Halbleitersilizide, unterstreichen die potentiell hohe technische Nutzbarkeit dieser Materialsysteme und lassen ihren Einsatz für zukünftige Anwendungen nur erahnen. Die beschriebene Inklusion der Silizid- und Germanidpartikel stellt somit ein anschauliches Beispiel für eine erhebliche Reduktion der

Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig relativ stabiler elektrischer Leitfähigkeit dar und ordnet sich in eine Reihe kontinuierlicher Steigerungen des thermoelektrischen Gütefaktors ein, indem es die Vorzüge bekannter Materialsysteme kombiniert.

Die von *Rowe et al.* untersuchten  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ -Legierungen stellen ein weiteres Beispiel für den Einfluss der Korngröße auf den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit dar. Im Vergleich zu bulk-Materialien konnte in jener Arbeit eine beträchtliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit beobachtet werden.[64] Gleiches wurde auch für  $\text{CoSb}_3$  [69] und  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  [70] festgestellt. In allen Fällen konnte der thermoelektrische Gütefaktor beträchtlich gesteigert werden.

### 2.3.2. Ansätze zur Erhöhung des Leistungsfaktors

Um den Leistungsfaktor zu optimieren, gilt es die elektronische Struktur des Materials, also seine Bandlücke und die Ladungsträger zu verändern und dabei andere Stoffeigenschaften und thermoelektrische Variablen weitestgehend konstant zu halten. Eine Möglichkeit, den Ladungstransport in halbleitenden Volumenmaterialien zu beeinflussen, liegt in der Dotierung, da durch diese ein Überschuss an Elektronen oder Defektelektronen im Material zu einer Veränderung der Ladungsträgerdichte führt und die elektrische Leitfähigkeit gesteigert wird. Die konkrete Voraussage von Bandlücken gilt, trotz enormer Fortschritte im theoretischen Verständnis, noch immer als schwierig, v.a. bei den dotierten Vertretern unter den entarteten Halbleitern. Als sicher gilt jedoch, dass die Symmetrie der Bänder entscheidenden Einfluss auf den sich einstellenden Leistungsfaktor ausübt. Bandstrukturen, die viele Extrema aufweisen, also Minima im Leitungsband (relevant für *n*-Materialien) oder Maxima im Valenzband (relevant für *p*-Materialien) liegen häufig in Materialien mit hohem *LF* vor [71, 72], da jedes Extremum eines mit Ladungsträgern besetzten Bandes einen bestimmten Anteil zum Gesamtleistungsfaktor beiträgt.[4]

Weiterhin von Relevanz für den Ladungstransport im Material sind Oberflächen- und Größeneffekte („quantum size effects“), wobei die Oberflächeneffekte eher im Kontext eines synthesechemischen Ansatzes von Interesse sind („dangling bonds“). Größeneffekte hingegen, von denen der Größenquantisierungseffekt („quantum confinement effect“) eine gesonderte Stellung einnimmt, beschreiben die Substitution der elektronischen Struktur des Volumenmaterials durch eine Serie diskreter elektronischer Niveaus. In Abhängigkeit vom Betrag der „confinement energy“, kommt es in der Folge zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Durch die Veränderung der Zustandsdichte beschrieben *Hicks* und *Dresselhaus* 1993 eine positive Wirkung der „quantum confinement effects“ auf den Seebeck-Koeffizienten [71, 73]. Die räumliche Begrenzung der Ladungsträger im Zuge dieses Effektes ist ein repräsentatives Beispiel für die separate Einflussnahme auf einzelne physikalische Transportvariablen, da die Gitterschwingungen von diesem Effekt nicht tangiert und wie üblich an den Grenzflächen gestreut werden. Experimentell konnte dieser Effekt für 2-, 1- und 0-dimensionale Nanoheterostrukturen beobachtet werden.[74 - 77]

Eine weitere Methode zur Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten stellt das sogenannte „energy filtering“ dar, das besonders an Korngrenzen stattfindet, die Barrieren für den Ladungsträgertransport darstellen und zu einer Filterung der Elektronen nach ihrer Energie führen, so dass die pro Ladungsträger transportierte Energiemenge steigt.[78, 79] Als Ergebnis konnten z.B. *Zide et al.* anhand des Materialsystems  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$  eine zwei- bis dreifache Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten beobachten, wobei durch eine zusätzliche Inklusion von ErAs-Nanopartikel in das System auch eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit erzielt werden konnte.[80] Ein bedeutendes Beispiel für die Wirkung von „energy filtering“ wird von *Makongo et al.* beschrieben, der als bulk-Matrixmaterial die Halb-Heusler-Verbindung  $\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,75}\text{NiSn}$  mit dem nanostrukturierten Voll-Heusler-Material  $\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,75}\text{Ni}_2\text{Sn}$  vermischt und als Ergebnis der von stattdessen gehenden Energiefilterung auch bei hohen Temperaturen eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit beobachten konnte.[81] Gleichzeitig kam es zur Erhöhung des Gütefaktors und zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit, wodurch die in dieser Herangehensweise erreichte Optimierung aller drei thermoelektrischen Parameter erzielt werden konnte und dieses Materialsystem für thermoelektrische Anwendungen prädestiniert.

## 2.4. Das System Bismut-Antimon als Matrixmaterial

### 2.4.1. Physikalische und chemische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Die ideale Mischkristallreihe der  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen (Abb. 2.4.1) ist durch die ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften (Atomradien, Reaktivität) der beiden Elemente aus der fünften Hauptgruppe des Periodensystems („Pentele“) geprägt.[82] Beide Elemente kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  aus. Bei dieser Struktur handelt es sich um rhomboedrische Zentrierung mit einer dreizähligen Drehinversionsachse und einer Spiegelebene. Die Struktur kann auch im hexagonalen Kristallsystem beschrieben werden. Die beiden Elemente unterscheiden sich hinsichtlich ihrer existierenden Modifikationen und ihres natürlichen Vorkommens. Von Bismut ist lediglich eine Modifikation bekannt, die sich isotyp zu grauem Arsen verhält. Natürlich kommt Bismut in der Form von Erzen (Bismutglanz  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und Bismutocker  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )[83]) oder in gediegener Form vor und macht etwa 0,2 ppm der Masse der Erdkruste aus. Von Antimon sind hingegen drei Modifikationen bekannt; neben dem explosiven Antimon existieren noch das schwarze Antimon, welches isotyp zu rotem Phosphor ist, und das graue Antimon, welches sich, wie Bismut, isotyp zu grauem Arsen verhält. Der Anteil Antimons an der Erdkruste ist mit 0,65 ppm [84] mehr als dreimal so groß als der Bismutanteil und entfällt neben Erzen (Grauspießglanz  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) auf die gediegene, thermodynamische stabilere Form des grauen Antimons.

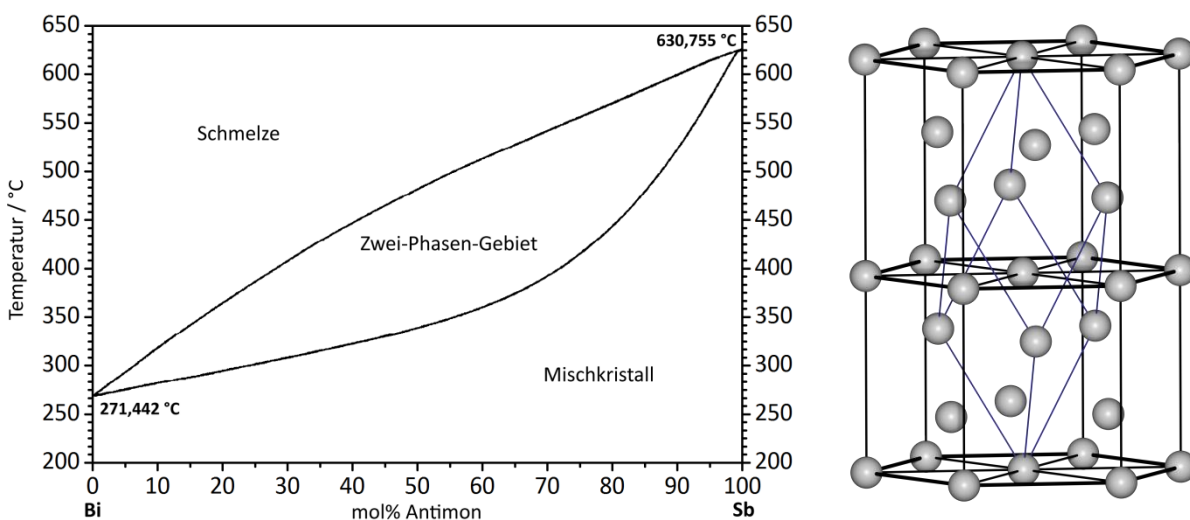


Abb. 2.4.1. links: Phasendiagramm von Bismut-Antimon (geändert nach [85]), rechts: Kristallstruktur von Bismut-Antimon (geändert nach [82])

Das in Abb. 2.4.1 gezeigte Phasendiagramm des Systems Bismut–Antimon veranschaulicht, warum die Züchtung von homogenen Mischkristallen aus der Schmelze ein diffiziles Vorhaben ist.[86] Neben der großen Differenz ihrer Schmelzpunkte von mehr als 350 K zeigt das Phasendiagramm auch ein breites Zweiphasengebiet, das von einem großen Temperaturunterschied zwischen Schmelze und Mischkristall gekennzeichnet ist.



Bereits in den 1930er Jahren beschrieben *Bowen* und *Jones* [87] und wenig später *Ehret* und *Abramson* [88] das Phasendiagramm und die Beziehung zwischen Antimongehalt und Gitterkonstanten. Die ersten Synthesen gestalteten sich anfangs als unerwartet schwierig und aufwendig. Ursache ist, dass Bi-Sb eine niedrigschmelzende Verbindung ist [86] und folglich, im Gegensatz zu anderen binären Systemen ohne Mischungslücke, das inhomogene Produkt, welches aus der Schmelze erhalten wird, durch weitere Temperaturbehandlung nicht weiter homogenisierbar ist bzw. nur unter Inkaufnahme eines impraktikablen Zusatzaufwandes (200 Tage nachtempern bei 250 °C [85]). Zur Umgehung dieses Problems bot sich seit den 1990er Jahren, basierend auf der Arbeit von *Martin Lopez et al.* [89 - 92], die Herstellung polykristalliner Bismut-Antimon Legierungen durch mechanisches Legieren an. Diese Methode war einfach und kostengünstig und arbeitete mit reinen Ausgangselementen, was der Forschung auf diesem Sektor weiteren Auftrieb verlieh.

Aus der in Abb. 2.4.2 dargestellten elektronischen Bandstruktur von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ist ersichtlich, dass die Elemente halbmimetallischen Charakter besitzen. Das Mischungsverhältnis hat dabei signifikanten Einfluss auf die Bandstruktur und somit auch auf die physikalischen Eigenschaften des Materialsystems. So kommt es, dass das halbmimetallische Materialsystem im Bereich zwischen  $x = 7 \text{ mol\%}$  und  $22 \text{ mol\%}$  Antimon halbleitenden Charakter erhält.[89 - 71] Die Symmetriepunkte  $L$ ,  $T$  und  $H$  sind wie in Abbildung 2.4.2 ersichtlich in der ersten Brillouinzone angeordnet. Anhand dieser Darstellung ist auch der halbmimetallische Charakter des Bismuts nachzuvollziehen, da das Valenzbandmaximum reinen Bismuts, lokalisiert am  $T$ -Punkt, energetisch über dem Leitungsbandminimum, welches am  $L_s$ -Punkt liegt, zu finden ist. Ergo brauchen Elektronen und Löcher keine Anregung um am Ladungstransport mitzuwirken und die Fermienergie ist in den Bändern lokalisiert.[93] Mit wachsendem Antimongehalt ist eine Valenzbandverschiebung am  $T$ -Punkt hin zu geringeren Energien zu beobachten, so liegt etwa schon bei  $4 \text{ mol\%}$  Antimongehalt das Maximum des Valenzbandes auf gleichem Energieniveau wie das Leitungsbandminimum, wodurch der Vorzeichenwechsel der Bänder am  $L$ -Punkt bedingt wird.[94] Diese Invertierung bedingt, dass die  $L_\sigma$ -Bänder ab diesem Antimongehalt fortan die Funktion des Leitungsbandes übernehmen, während die  $L_s$ -Bänder als Valenzbänder fungieren.[94] Von einem Antimongehalt von  $7 \text{ mol\%}$  an liegt ein indirekter Halbleiter vor [95], da das Valenzbandmaximum am  $T$ -Punkt einen niedrigeren energetischen Zustand einnimmt als das Leitungsbandmaximum am  $L_\sigma$ -Punkt. Ein Übergang zum direkten Halbleiter ist dann bei einem Antimongehalt von  $9 \text{ mol\%}$  zu beobachten, das Valenzbandmaximum des  $T$ -Bandes liegt nun unterhalb des Valenzbandmaximums des  $L$ -Bandes und das  $L_s$ -Band bestimmt den Valenzbandcharakter. Mit dem Ansteigen der  $H$ -Bänder kommt es bei  $>15 \text{ mol\%}$  Antimon erneut zur Ausbildung eines indirekten Halbleiters,[96, 97] da die kontinuierlich ansteigenden  $H$ -Bänder nun energetisch über den stetig absinkenden  $L_s$ -Bändern liegen. Wird der Antimonanteil weiter erhöht, ergibt sich schließlich im Bereich um  $22 \text{ mol\%}$  eine Überlappung des Valenzbandmaximums des  $H$ -Punktes mit dem Leitungsbandminimum, was eine Rückkehr zum halbmimetallischen Charakter ab diesem Legierungsgrad nach sich zieht.[93, 94, 98]

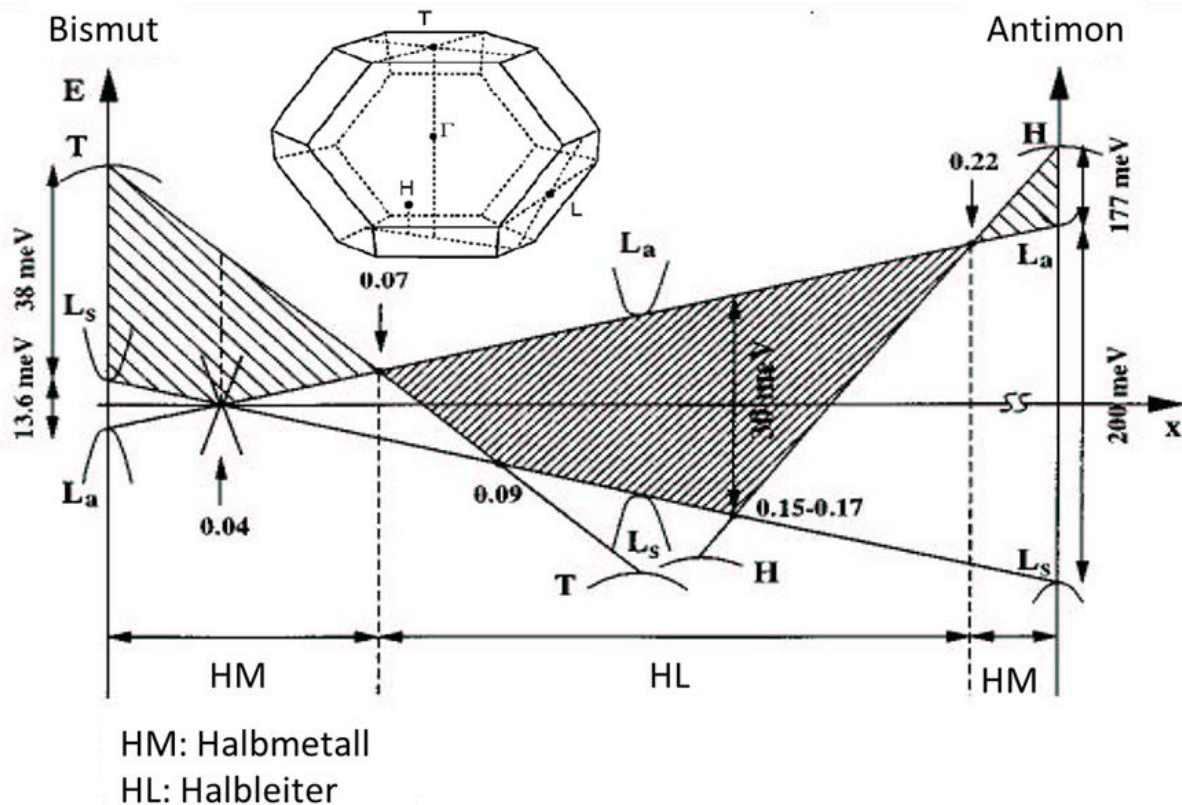


Abb. 2.4.2. unten: Bandstruktur von bulk  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen, oben: Modell der ersten Brillouinzone. (geändert nach [99])

In jüngeren Arbeiten (2013/14) [12, 100, 101] konnten in den Arbeitsgruppen *Klar* und *Schlecht* der Universität Gießen neben dem Einfluss des Antimongehalts auf die Bandstruktur auch der Nanostrukturierung ein maßgeblicher Einfluss attestiert werden. Die Darstellung der elektronischen Bandstruktur in Abb. 2.4.2 besitzt nur Gültigkeit für das Volumenmaterial, da die Bandstruktur beim nanostrukturiertem Pendant von der Partikelgröße determiniert wird. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht nur die maximale Bandlücke auf 40 meV (bei 15 mol%) vergrößert werden, sondern mithilfe der Nanostrukturierung wurde auch der halbleitende Charakter auf den Konzentrationsbereich bis zu 35 mol% erweitert (ausgehend von 7 bis zu 22 mol% im Volumenmaterial; vergl. Abb. 2.4.2). Mit einer durchgängigen direkten Bandlücke, liegt schon reines, nanostrukturiertes Bismut als Halbleiter ( $E_g = 9,1$  meV) vor und wird ab einem Antimongehalt von 15 mol% Antimon durch eine indirekte Bandlücke geprägt, was den immensen Einfluss der Nanostrukturierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften unterstreicht. Mithilfe des mechanischen Legierens und als Folge der damit einhergehenden „confinement“ Effekte konnten so bei 280 K für  $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$  ZT-Werte um 0,25 erreicht werden.[100]

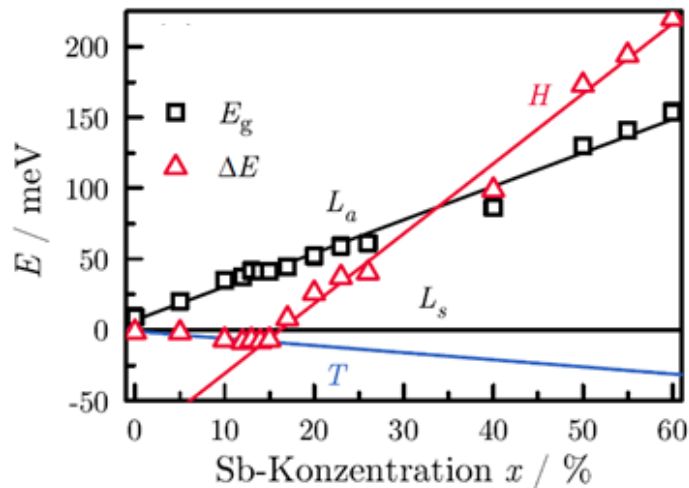


Abb. 2.4.3. Elektronische Bandstruktur einer nanoskaligen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierung aufgetragen gegen den Antimongehalt, mit  $E_g$ = Energie der Bandlücke,  $\Delta E$ =Energieversatz der Valenzbänder zwischen dem L- und dem H- und T-Band.[101]

#### 2.4.2. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen als Gegenstand thermoelektrischer Untersuchungen

Seit den 1960er und 70er Jahren ist das einkristalline System BiSb Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, wobei sich die auch im Rahmen dieser Arbeit thematisierte Anisotropie als eines der markanten Charakteristika herausstellte. Die Arbeiten von *Cucka* und *Barett* aus dem Jahr 1962 [102] zeigten, dass bei 80 K durchgeführte Messungen entlang der dreizähligen Drehachse einen um bis zu 50 % höheren  $ZT$ -Wert bedingen, als Messungen parallel zur Drehachse. *Smith* und *Wolfe* beschrieben im Jahre 1962, dass die im Temperaturregime unter 200 K gut nutzbaren Bismut-Antimon-Legierungen unter der Vielfalt aller bekannter Halbmetall- und Halbleitermaterialien als eine der zukunftssträchigsten Verbindungen anzusehen sind.[10] Der für damalige Verhältnisse relative hohe Gütefaktor erfuhr eine Dekade später durch die Arbeiten von *Yim* und *Amith* eine weitere Steigerung.[10, 96, 103] Durch das Anlegen eines Magnetfeldes (103,5 kA/m) gelang es, den magnetfeldfreien Wert der thermoelektrischen Effektivität von  $6,5 \cdot 10^{-3}/\text{K}$  fast zu verdoppeln ( $11 \cdot 10^{-3}/\text{K}$ ).

Bis in die Gegenwart ist das Verständnis über thermoelektrische Eigenschaften und die maßgeblichen Prozesse in diesen Materialien weiter gereift und es gelang eine deutliche Korrelation zwischen dem Antimongehalt und den thermoelektrischen Eigenschaften herauszuarbeiten. Uneinigkeit hingegen herrscht in der Literatur nicht nur bei den Erklärungsmodellen einiger thermoelektrischer Prozesse, sondern beginnt schon bei der Frage, welches der optimale Antimongehalt sei, um höchstmögliche Gütefaktoren zu erzielen. Hintergrund ist die Tatsache, dass der Antimongehalt nicht nur mit den Gitterkonstanten korreliert, sondern auch einen Einfluss auf die elektronische Bandstruktur des Systems ausübt.[104]

Die meisten Arbeiten definieren den optimalen Antimongehalt für thermoelektrische Anwendungen im Bereich zwischen 10 und 15 mol%. *Yim* und *Amith* [100] kennzeichnen z.B. 15 mol% Antimongehalt als Optimum ( $ZT(80\text{ K}) = 0,52$ ), während *Wagner* und *Brümmer* [105] für Anteile von 10 mol% maximale  $ZT$ -Werte beobachten konnten ( $ZT(90\text{ K}) = 0,35$ ).

Das Konzept von *Slack*, der mit dem PGEC-Ansatz das Verhalten von Ladungsträgern zu beschreiben suchte [45], zog auch eine neue Betrachtungsweise des Systems BiSb nach sich, die 1990 schließlich zu der von *Martin-Lopez* beschriebenen Synthese polykristalliner BiSb-Legierungen führte.[11, 89, 90] Das polykristalline Pendant, welches aus 2-10  $\mu\text{m}$  großen Partikeln bestand, erreichte bei 180 K einen  $ZT$ -Wert von 0.27 (15 mol%) bzw. 0.23 (12 mol%), weiterhin konnten keine Anisotropieeffekte im Polykristall beobachtet werden. Als ein Resultat ihrer Untersuchungen konnte auch der Korngrößenverteilung in der Matrix ein maßgeblicher Einfluss attestiert werden.[11, 90, 104] 1997 konnten *Devaux et al.* anhand der Volumenform die Streuung der Ladungsträger nachvollziehen.

In den letzten Jahren wurde die Elementkomposition BiSb in nanoskopischer Skalierung herstellbar. 2001 thematisierten nur wenige Publikationen Ansätze zur Darstellung nanoskopischer BiSb-Materialien [106], zehn Jahre später lagen bereits erste Veröffentlichungen über BiSb-Nanokristalle vor.[107] Trotz der hohen Zahl publizierter Synthesen zur Erzeugung von Nanodrähten, die neben dünnen Schichten besonders im Fokus akademischen Interesses stehen, liegen vergleichsweise wenige Beschreibungen der thermoelektrischen Eigenschaften dieser Strukturen vor.[106, 108, 109] Laut den Ergebnissen der Theoretikerin *M. Dresselhaus*, sind für Bismutnanodrähte Gütefaktoren bis zu  $ZT = 8$  möglich, was auch für die Zukunft ein gesteigertes Interesse an diesen Materialien nach sich ziehen wird.[110]

## 2.5. Inklusionsmaterial Kohlenstoffnanoröhren

### 2.5.1. Physikalische und chemische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren (engl.: carbon nanotubes „CNTs“) bzw. ihre mehrwandigen Vertreter (engl.: multi wall carbon nanotubes „MWCNTs“) sind seit 1991 Gegenstand wissenschaftlichen Interesses und wurden in der Veröffentlichung des japanischen Forscher *Sumio Iijima* [111] erstmals thematisiert. Seitdem ist die Relevanz dieses Materials in der wissenschaftlichen Welt (und der Industrie) rasant gewachsen, was sich anhand der Zahl der Publikationen, die CNTs thematisieren, ablesen lässt. Im Jahr 2003 belief sich diese Zahl auf etwa 3000 [112] und erreichte nur sechs Jahre später mit 14.000 Publikationen [113] schon eine beachtliche Dimension. Als eine Ursache für das stetig steigende Interesse sind u.a. die bemerkenswerten Eigenschaften der CNTs, vor allem ihre hohe Stabilität bei gleichzeitig geringer Dichte, zu nennen. Diese haben die wissenschaftliche Phantasie weltweit beflügelt und Ideen hervorgebracht, die Manchem utopisch erscheinen mögen, wie etwa die des Weltraumfahrstuhls.

2011 veröffentlichte *Iijima* eine weitere Abhandlung, die einwandige CNTs (engl.: single wall carbon nanotubes „SWCNTs“) thematisierte; nach seinen Erkenntnissen lassen sich drei verschiedene Arten von Kohlenstoffnanoröhren definieren:

- Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (single wall carbon nanotubes) SWCNTs
- Doppelwandige Kohlenstoffnanoröhren (double wall carbon nanotubes) DWCNTs
- Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (multi wall carbon nanotubes) MWCNTs.

Es ist jedoch festzuhalten, dass die Wände der MWCNTs untereinander nicht verknüpft sind und nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden.[114]

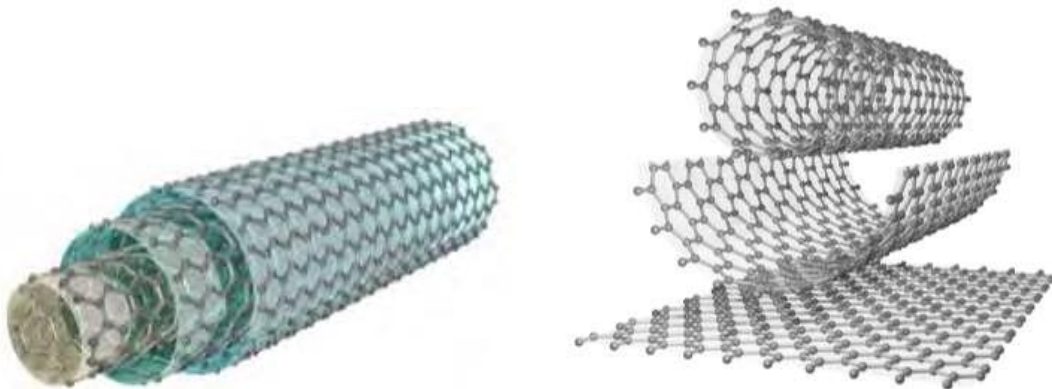


Abb. 2.5.1. Schematische Darstellung einer MWCNT und der Formierung einer SWCNT durch das Aufrollen einer Graphenschicht.[115]

Beim Strukturverständnis der CNTs ist eine Betrachtung der verwandten Struktur von Graphen, also einzelnen Graphitschichten, zielführend. Im Orbitalmodell von Graphen liegen die Kohlenstoffatome im Zustand des  $sp^2$ -Hybridorbitals vor, wodurch jedes der Atome drei gleichwertige  $\sigma$ -Bindungen zu den anderen Kohlenstoffatomen ausbilden kann und die charakteristische, einer Bienenwabe gleichende Struktur entsteht. Das verbleibende

Elektron befindet sich im  $p_z$ -Orbital, also senkrecht zur Graphenebene, und trägt als einziger Ladungsträger zum elektrischen Transport bei.

Die Struktur der CNTs kann vereinfachend aus der Struktur des Graphens hergeleitet werden, indem die Graphenschichten zu einem Zylinder aufgerollt werden.[116] Bei dieser Genese gibt es verschiedene Aufwicklungsarten, die von den Aufrollvektoren bestimmt werden und letztlich zu den verschiedenen Modifikationen führen (Abb. 2.5.2). Zur Beschreibung der Aufrollarten wird der Aufrollvektor benutzt, der anzeigt, entlang welcher Richtung die Graphenschichten aufgerollt werden und so die genaue Struktur der CNTs wiedergibt. Der Aufrollvektor selbst stellt dabei die Summe der mit natürlichen Zahlen ( $n, m$ ) multiplizierten Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  der hexagonalen Einheitszelle dar.

$$\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2; m, n \in \mathbb{N}_0 \quad (2.5.1)$$

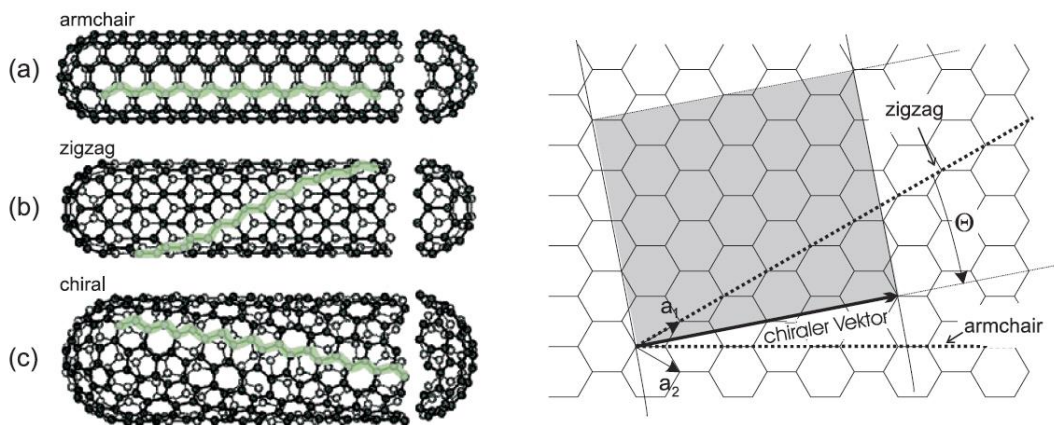


Abb. 2.5.2. schematische Darstellung der verschiedenen Modifikationen von CNTs bestimmt durch einen Aufrollvektor der seinerseits aus den Einheitsvektoren gebildet wird.[117]

In der unten stehenden Tabelle sind die drei verschiedenen Modifikationen der CNTs und ihre Eigenschaften incl. dem Aufrollwinkel, aufgelistet. Die Symmetrie bestimmt über die konkrete Bezeichnung der CNTs; mithilfe der Indizes lassen sich die Modifikationen bestimmen.

Tab. 2.5.1. Auflistung verschiedener CNT- Modifikationen, sowie der damit verbundenen Symmetrie und Indizes.

CNT-Nomenklatur	Symmetrie	Struktur	Indizes $n, m$	Aufrollwinkel $\theta$
zigzag	trans		$n, m = 0$	$0^\circ$
armchair	cis		$n = m$	$30^\circ$
chiral	cis/trans	-	$n \neq m$	$0^\circ < \theta < 30^\circ$

Chemisch lässt sich die aussergewöhnliche Stabilität zum Teil auf die hohe Bindungsenthalpie der  $sp^2$ -hybridisierten Bindungen der Kohlenstoffatome zurückführen, die mit 613 kJ/mol eine der stabilsten chemischen Bindungen überhaupt beschreibt.[118] Ausserdem weisen CNTs mit 1 - 5 TPa eines der höchsten bekannten Elastizitätsmodule („Young-Modul“) für axiale Kräfte auf und erfordern besonders hohe Kräfte für Verformungen und somit eine geringe Verformbarkeit; der Vergleich mit Stahl (0,2 TPa



[119]) unterstreicht den Ausnahmecharakter dieses Materials. Neben dieser geringen Verformbarkeit, weist das Material es eine relativ geringe Dichte von  $1,3 \text{ g/cm}^3$  auf, die um das Sechsfache geringer ist als die Dichte von Stahl.[120] Ein weiteres Charakteristikum der CNTs ist die Flexibilität gegenüber axialen Drücken („Euler-Buckling“); durch Knicken weichen diese den Kräften aus und kehren nach der Druckausübung wieder in ihre Ursprungsform zurück.[121] Sind die CNTs, durch vorliegende van-der-Waals-Kräfte, zu Bündeln agglomeriert, schieben sich einzelne CNTs bei Druckausübung aneinander vorbei, um so den einwirkenden Kräften effektiv zu entgehen.[122] Entsprechend der Qualität des Ausgangsmaterials und seiner Graphitisierung, also den Prozessparametern der Herstellung, unterliegen diese Flexibilitätswerte großen Schwankungen und können um bis zu eine Größenordnung variieren.[123] Für die Herstellung der CNTs im industriellen Maßstab gibt es gegenwärtig drei dominante Methoden: Lichtbogenentladung, Laserablation und chemische Gasphasenabscheidung. Diese Methoden eignen sich für die Herstellung von MWCNTs und SWCNTs. In dieser Arbeit wird nicht weiter auf die Synthese der CNTs eingegangen, da die Verarbeitung der CNTs und ihrer Einflussnahme auf thermoelektrische Parameter und ihre Nutzbarkeit als Inklusionsmaterial im Vordergrund stehen.

Ähnlich wie bei der Genese der CNTs ist auch bei der Betrachtung der elektronischen Struktur ein Blick auf die Verhältnisse im Graphen von Vorteil. Graphen ist ein Halbleiter mit Null-Bandlücke, bei dem ausschließlich die  $\pi$ -Elektronen am Elektronentransport beteiligt sind. Das energetisch am höchsten gelegene Valenzband wird von besetzten  $\pi$ -Zuständen gebildet und das am niedrigsten gelegene Leitungsband von den unbesetzten  $\pi^*$ -Zuständen geprägt. Am  $K$ -Punkt des reziproken Raums der Brillouinzone berühren sich die bindenden und antibindenden Bänder und bedingen den Null-Bandlücken-Zustand[124], daher kann Ladungstransport ohne zusätzliche energetische Anregung nur an diesen Punkten stattfinden. In Abbildung 2.5.3 sind die Zustände der bindenden und antibindenden Bänder in dreidimensionaler Darstellung veranschaulicht.

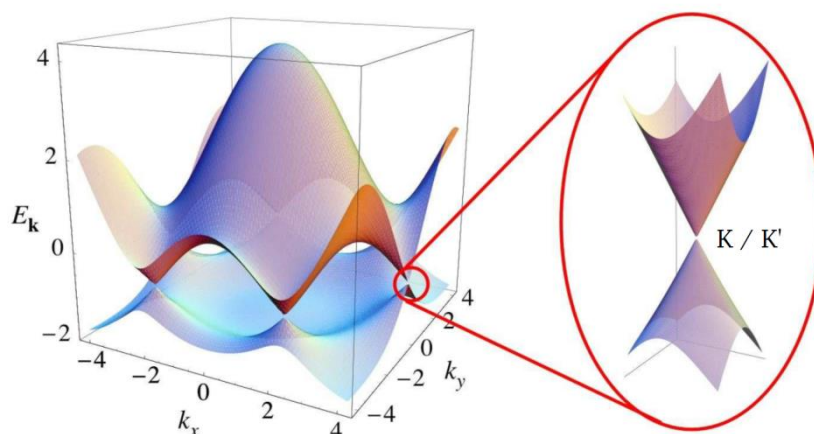


Abb. 2.5.3. Dreidimensionales Schema der elektronischen Bandstruktur von einlagigem Graphen; der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Nullbandlücke am Berührungspunkt der bindenden und antibindenden Bänder am  $K$ - und  $K'$ -Punkt.[125]

Wird das Graphen zu CNTs aufgerollt, beeinflusst dies auch die elektronische Bandstruktur der  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder im reziproken Raum. Mit dem Vorgang des Aufrollens kommt es zur

Einführung von Grenzbedingungen, die wiederum eine Quantisierung der zulässigen Wellenfunktionen parallel zum Aufrollvektor bedingen. Diesen Grenzbedingungen zufolge muss ein Vielfaches der Wellenlänge der Wellenfunktion in den Umfang der CNTs passen, der sich auch als Betrag des Aufrollvektors ausdrücken lässt. In der ersten Brillouinzone können diese erlaubten Zustände durch parallele Linien visualisiert werden (Abb. 2.5.4 a)). Wann immer eine dieser Linien durch den  $K$ -Punkt (von Graphen verläuft, weisen die entsprechenden CNTs metallische Eigenschaften auf.

Somit lässt sich die Bedingung für das Vorliegen eines Metallcharakters der CNTs durch folgende Beziehung ausdrücken:

$$(n - m) = 3Z ; Z \in \mathbb{N}_0 \quad (2.5.2)$$

Die Differenz zwischen  $n$  und  $m$  muss ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl drei sein, damit die Bedingung für ein metallisches Verhalten erfüllt ist. Betrachtet man den Zusammenhang zwischen den einzelnen Modifikationen und den Grenzbedingungen zum Vorliegen eines metallischen Charakters, ergeben sich entsprechend der Modifikationen folgende Bedingungen:

- I) Eine CNT, die in der zigzag Modifikation vorliegt, ist nur dann metallischen Charakters, wenn der Index  $n$  ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl drei ist. Anderenfalls nimmt sie halbleitende Eigenschaften an.
- II) Eine CNT, die in der chiralen Modifikation vorliegt, ist nur dann metallischen Charakters, wenn die Differenz der beiden Indizes ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl drei ist. Anderenfalls nimmt sie halbleitende Eigenschaften an.
- III) Eine CNT, die in der armchair Modifikation vorliegt, ist wegen der gleichen Indizes ( $n = m$ ) immer metallisch.

Mathematisch führt die Kombination der Indizes  $n$  und  $m$  und die entsprechende Erfüllung oder Nicht-Erfüllung der Grenzbedingungen dazu, dass bei statistischer Orientierung der Aufrollvektoren ein Drittel aller CNTs metallisch und die übrigen zwei Drittel Halbleiter sind.

Die folgenden Abbildungen veranschaulichen die Grenzbedingungen und die Visualisierung der erlaubten Zustände einer metallischen und einer halbleitenden CNT, sowie die ein- und dreidimensionalen Darstellungen ihrer Bandstruktur.



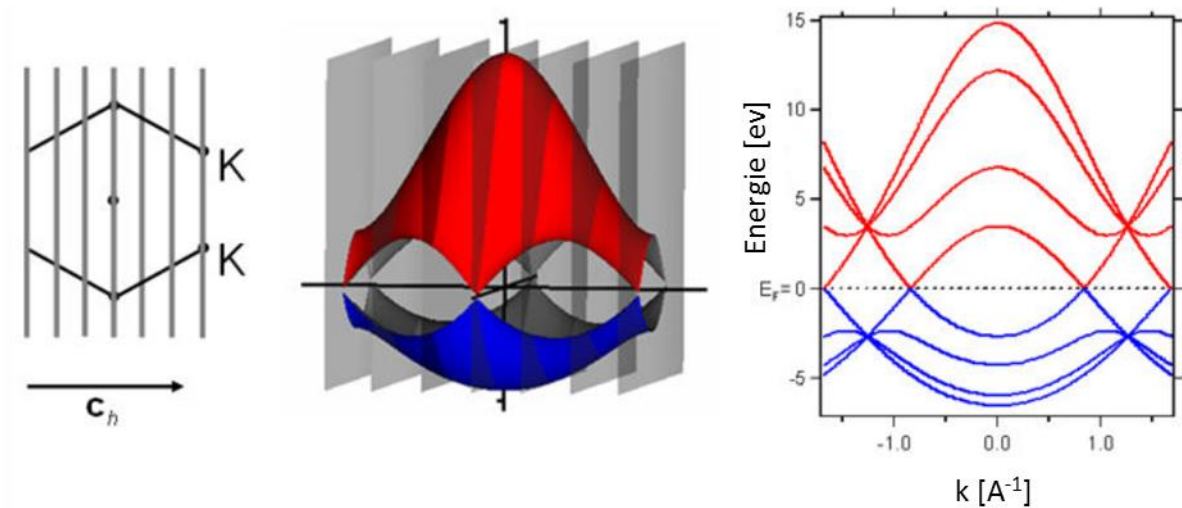


Abb. 2.5.4. Grenzbedingungen einer metallischen CNT und Darstellung der elektronischen Bandstruktur a) schematische Darstellung der ersten Brillouinzone mit den erlaubten Zuständen (graue Linien), die die K-Punkte schneiden, b) dreidimensionale Darstellung der Bandstruktur mit den erlaubten Zuständen (graue Rechtecke), c) Auftragung der Energie der Energiebänder gegen die Impulskoordinate.[115]

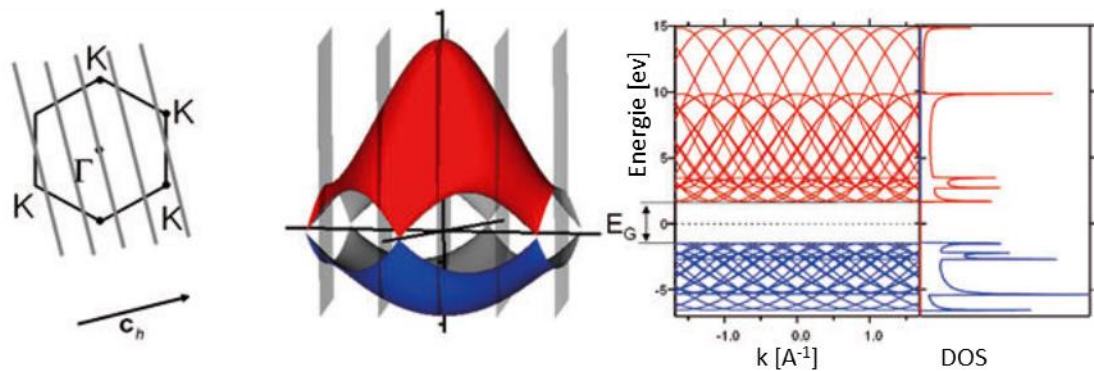


Abb. 2.5.5. CNT mit halbleitendem Charakter und Darstellung der elektronischen Bandstruktur, die Grenzbedingungen sind nicht erfüllt a) schematische Darstellung der ersten Brillouinzone mit den erlaubten Zuständen (graue Linien), die die K-Punkte nicht schneiden, b) dreidimensionale Bandstruktur mit den erlaubten Zuständen (graue Rechtecke), c) Auftragung der Energie der Energiebänder gegen die Raumkoordinate.[115]

Das Aufrollen der CNTs zieht Grenzbedingungen nach sich, die die elektronische Bandstruktur direkt beeinflussen und somit über die Leiteigenschaften entscheiden. Die Krümmung der CNTs beeinflusst die Bandstruktur des Materials ebenfalls, hingegen auf einem mittelbaren Wege. Abhängig vom Krümmungsradius kann es zu einer Vermischung bindender und nicht-bindender Orbitale kommen, die, mit Ausnahme von CNTs in armchair Modifikation, eine Energielücke in der Zustandsdichte am Fermi-Niveau bedingen.[122, 126] Diese Energielücke ist sehr gering und wirkt sich erst bei tiefen Temperaturen aus. Als Folge des Krümmungseinflusses kann es zur Ausbildung einer minimalen Bandlücke, zur Absenz einer Bandlücke oder zu einer Bandlücke bis 1 eV kommen.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der CNTs gilt es die Unterscheidung zwischen dem makroskopischen und dem nanoskopischen Raum zu berücksichtigen. Während in der Makrowelt das Ohm'sche Gesetz Geltung besitzt, die elektrische Leitfähigkeit also von Querschnitt und Länge der Probe determiniert werden und der Widerstand durch die Streuung der Elektronen an Gittereffekten und Phononen bedingt

wird, gelten in nano-Dimensionen andere Zusammenhänge. In der Nanodimension besitzt das Ohm'sche Gesetz keine Gültigkeit mehr und es wird davon ausgegangen, dass der Ladungstransport durch Ladungskanäle, wie in einem ballistischen Leiter, realisiert wird [127 - 130] wenn die folgende Bedingung (Gl. 2.5.3) erfüllt wird.

$$l_{CNTs} < l_0 \quad (2.5.3)$$

$l_{CNTs}$  = Länge der Nanoröhren,  $l_0$  = kritische Länge 1,4  $\mu\text{m}$

Im Falle des perfekten Leitungskanals werden alle Streuereignisse und Widerstände negiert und es verbleibt lediglich der Kontaktwiderstand, der sich auf mindestens 6,5 k $\Omega$  beläuft [124] und somit den gesamten theoretischen Widerstand ausmacht. Wenn die Länge der CNTs eine kritische Länge von 1,4  $\mu\text{m}$  überschreitet, gilt das Ohm'sche Gesetz, wobei das Ergebnis lediglich mit dem Kontaktwiderstand addiert werden muss.

$$R_{CNTs} = R + \rho_{CNTs} \cdot l_{CNTs} \quad (2.5.4)$$

$1 \text{ k}\Omega/\mu\text{m} < \rho_{CNTs} \leq 5 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$

Die elektronischen Eigenschaften von MWNTs werden in erster Näherung von den elektronischen Eigenschaften der äußersten Röhre bestimmt. Allerdings kommt es auch zu Wechselwirkungen mit den inneren Röhren, was z.B. zur Folge hat, dass MWCNTs generell metallischen Charakter aufweisen. Mit steigender Zahl an Röhrenwänden ähneln die Eigenschaften von MWCNTs immer mehr denen von kristallinen, polyaromatischen Festkörpern. In Abhängigkeit der Zahl vorliegender Wände besitzen CNTs außergewöhnlich hohe Wärmeleitfähigkeiten. Für MWCNTs wurde mit 3000 W/mK eine geringere Wärmeleitfähigkeit als für SWCNTs mit 3500 bis 6000 W/mK beobachtet.[131, 132] Dabei ist eine Richtungsabhängigkeit der Messung ebenfalls zu beobachten, denn bei Messungen senkrecht zur der CNT-Achse verhält sich das Material wie ein Isolator.

### 2.5.2. CNTs als Gegenstand thermoelektrischer Untersuchungen

Das wissenschaftliche Interesse an CNTs ist, wie an zahlreichen Publikationen abgelesen werden kann, sehr groß. Allerdings thematisiert nur ein Bruchteil dieser Abhandlungen die CNTs als thermoelektrisches Inklusions- oder Matrixmaterial. Im Folgenden wird ein Überblick über einige dieser Publikationen präsentiert.

In der Arbeit von *Y. Zhang et al.* wurde gezeigt, dass unterschiedliche Mengen an SWCNTs unterschiedlichen Einfluss auf die thermoelektrischen Parameter des bulk-Materials ausüben. In der Arbeit wurden SWCNTs in Mengenanteilen von 0,5; 1 und 5 wt.% eine *n*-leitenden bulk-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Matrix zugesetzt und die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht, wobei eine Steigerung des ZT-Wertes um 30 % (für 0,5 wt.% SWCNTs) erreicht werden konnte.[133] Die Wärmeleitfähigkeit nimmt im Falle von 0,5 wt.% SWCNTs von

1,38 W/mK bei 300 K auf 1,2 W/mK ab, steigt aber bei einem Gewichtsanteil von 5 wt.% auf ca. 1,75 W/mK bei gleicher Temperatur an. Es wird davon ausgegangen, dass es bei Gewichtsanteilen von 0,5 bis 1 wt.% SWCNTs zur Dominanz der induzierten Mikrostrukturdefekte kommt und die Wärmeleitfähigkeit infolge dessen sinkt. Bei einem Anteil von 5 wt.% CNTs können die hohen Wärmeleitfähigkeitswerte der CNTs die induzierten Nanodefekte überwiegen und in der Summe zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führen. Im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit zeigte sich, dass die Inklusion der SWCNTs in allen Gewichtsanteilen geringere Leitfähigkeiten bedingt, als das reine Material (Optimum bei 0,5 wt.%). Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass mit zunehmendem CNTs-Gehalt das Material einen halbleitenden Charakter annimmt. Reines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  verhält sich mit einem Wert des elektrischen Widerstands von  $0,025 \Omega\text{mm}$  bei 300 K wie ein Metall. Der Widerstand steigt dann mit zunehmenden CNTs-Massen von  $0,05 \Omega\text{mm}$  für 0,5 wt.%, auf einen Wert von  $0,375 \Omega\text{mm}$  für 1 wt.% und schließlich auf  $0,4 \Omega\text{mm}$  bei 5 wt.% CNT-Anteil. Es wird auch ersichtlich, dass sich bei Inklusionsmengen von 1 und 5 wt.% der Verlauf der Messkurve ändert und vom typischen Verlauf des Matrixmaterials abweicht.

Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten wird bei einem Anteil von 0,5 wt.% von  $-140 \mu\text{V/K}$  auf  $-231 \mu\text{V/K}$  erhöht und ist für diese Probe am höchsten, bevor dieser bei 1 wt.% CNTs wieder abfällt ( $-135 \mu\text{V/K}$ ); bei 5 wt.% SWCNTs wird dann aus dem *n*-Typ Material ein *p*-Leiter mit einem Wert von  $71 \mu\text{V/K}$  bei 300 K. SWCNTs haben auffälliger Weise bei RT mit  $30 \mu\text{V/K}$  einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten als das Matrixmaterial mit 5 wt.% SWCNTs.[134]

Die Veränderung der Bandstruktur im Zuge einer Inklusion von nano-Objekten ist schon länger bekannt und wurde z.B. in der Arbeit von *Kim et al.* dokumentiert, bei der CNTs zunächst funktionalisiert und anschließend an eine  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Matrix gebunden wurden.[135] Als Folge der Inklusion (zusätzliche Grenzflächen) nahm die elektrische Leitfähigkeit ab, dennoch konnte durch die gleichzeitige starke Reduktion der Wärmeleitfähigkeit der Gütefaktor von 0,5 auf 0,8 (bei 475 K) gesteigert werden. Auch der Seebeck-Koeffizient erfuhr dabei im Betrag einen Anstieg von  $-83 \mu\text{V/K}$  auf  $-113 \mu\text{V/K}$ . Durch den Einbau der funktionalisierten CNTs konnte einerseits eine Vergrößerung der Bandlücke erzielt werden, [135] während andererseits auch erheblich Effekte auf die Ladungsträgereigenschaften zu beobachten waren. So sank nach der Inklusion der CNTs die Ladungsträgerkonzentration von  $8,1 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  auf  $1,4 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  beachtlich, bei gleichzeitigem starkem Ansteigen der Mobilität von 100 auf  $3400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration bildet dabei die Ursache für die Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten und des elektrischen Widerstandes, während für die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit die zusätzlichen Grenzflächen und etwaige Defekte und/oder amorphes Material direkt an den Grenzflächen verantwortlich sind. In einer anderen Arbeit zeigten *Lim et al.* [136], dass durch Heißpressen und das definierte Ausrichten der CNTs in einer Kupfermatrix eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erzielt werden konnte.

Andere Publikationen befassen sich mit der Verwendung von CNTs in thermoelektrischen Polymermatrizen.[137 - 141] So beschrieben *Yu et al.* [137] eine erhöhte elektrische

Leitfähigkeit infolge der Inklusion segregierter CNTs in eine Polymermatrix und *Yao et al.* gelang die Herstellung von SWCNT/PANI(Polyanilin)-Kompositen mit einer Kern-Schale-Struktur.[138]

Die letzte der hier vorgestellten Gruppe an Publikationen befasst sich mit dem Zusammenhang zwischen den CNTs als Inklusionsmaterial in keramischen Materialien und der resultierenden Elastizität. *Ren et al.* zeigten, dass die Inklusion von MWCNTs (0,5 wt.% und 1 wt.%) in eine  $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ -Matrix, ähnlich wie in anderen Studien, den elektrischen Transport behindert und eine Abnahme der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitiger Zunahme des Seebeck-Koeffizienten bedingt.[142] In dieser Arbeit wird auch die mechanische Stabilität der Proben durch die Zugabe von CNTs betrachtet und es galt zu untersuchen, ob diese CNTs-Eigenschaften auf die untersuchten Materialsysteme vererbt werden können. Auch *Mukhopadhyay et al.* [143] und *Kobayashi et al.* [144] konnten eine Abnahme der elastischen Module mit steigenden Inklusionsmengen von CNTs in ihren Arbeiten beobachten. Als ursächlich wird die Tatsache beschrieben, dass die CNTs, ähnlich wie bei der Wärmeleitfähigkeit, als Defektstellen fungieren und ähnlich den mikrostrukturellen Störungen (Mikrorisse, Korngrenzen) das Young-Modul reduzieren. Bei einer zufälligen Anordnung der CNTs im Material richtet sich nur etwa ein Drittel entlang der Druckrichtung aus und trägt die mechanischen Kräfte, während die anderen zwei Drittel als Poren fungieren.

## **2.6. Inklusionsmaterial Aktivkohle**

### **2.6.1. Strukturelle und chemische Eigenschaften von Aktivkohle**

Bei Aktivkohle handelt es sich um ein schwarzes, geruchsloses Pulver oder Granulat, welches hauptsächlich aus Graphitkristallen oder amorphem Kohlenstoff besteht, das bis zu 25 % mineralische Bestandteile aufweisen kann (Chrom, Nickel, Blei). Die industrielle Verwendung von Aktivkohle setzte mit Beginn des 20ten Jahrhunderts ein und wurde maßgeblich durch zwei Patente begleitet, die die Herstellung und Struktur dieses damals neuartigen Materials thematisierten.[145] Das strukturelle Charakteristikum der Aktivkohle, seine extrem poröse Oberfläche, hat auch die Verwendungsmöglichkeiten geprägt, die hauptsächlich im Bereich der Trennung/Reinigung von Materialien liegen. So ist Aktivkohle prädestiniert für die Entfernung unerwünschter Farb-, Geschmacks- oder Geruchsstoffe in Gasen oder Flüssigkeiten und ist ebenso als Katalysator oder Co-Katalysator [146], sowie als effizientes Reduktionsmittel, (Bildung von CO<sub>2</sub>) geeignet.[147 - 150] Zur Herstellung werden zunächst kohlenstoffhaltige Rohstoffe wie Torf, Holz, Kohle oder Pflanzenabfälle bei hohen Temperaturen oxidiert und verkohlt.[151 - 154]

Strukturell besteht eine enge Verbindung zum Graphit mit seinen hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen, die in einer definierten Geometrie schichtweise angeordnet sind. Diese Systematik wird bei Aktivkohle aufgehoben und die einzelnen Schichten liegen wahllos angeordnet vor, ein Strukturmerkmal, das durch die Einbringung von Fremdatomen (Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff) oder Defekte noch verstärkt werden kann.[155] Weiterhin liegt mehr als die Hälfte des Kohlenstoffs in amorpher Form vor.[156] Durch die chaotische Anordnung der Schichten zueinander wird die hohe Porosität zwar generell ermöglicht, dennoch kann über die Herstellungsparameter diese Materialeigenschaft weiter angepasst werden. Über die Wahl des Ausgangsmaterials und des Aktivierungsprozesses (chemische Aktivierung mit Schwefelsäure [157 - 159] oder Wasserstoff [160, 161]) können die resultierenden Porengrößen(-verhältnisse), aber auch etwaige funktionelle Gruppen an der Oberfläche des Materials determiniert werden.[162, 163] Ähnlich wie bei den natürlichen Poren im Boden, kann man die Poren in drei Arten kategorisieren wie die Abbildung 2.6.1 veranschaulicht.

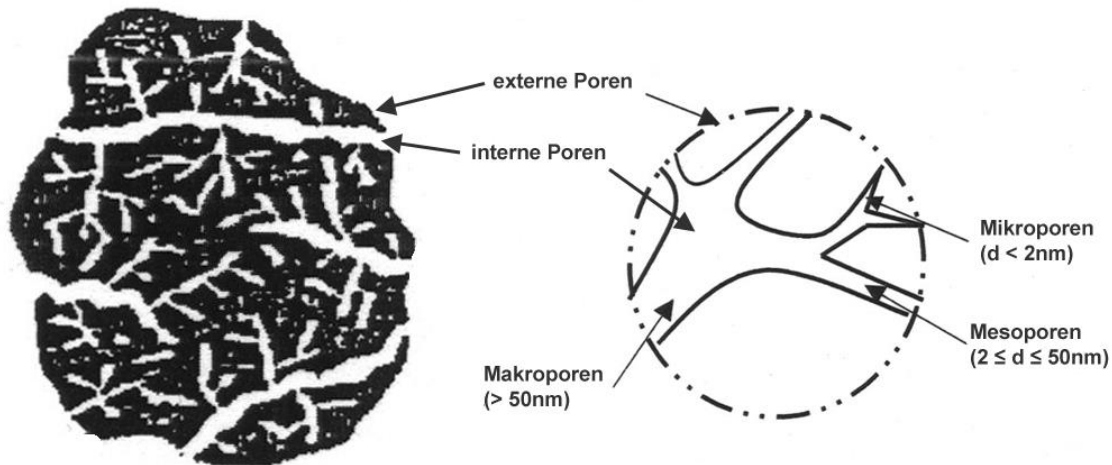


Abb. 2.6.1. schematische Darstellung eines Aktivkohlepartikels mit den nach IUPAC eingestuften Porenkategorien.[164]

Dank seiner enormen Porosität kann Aktivkohle große Oberflächen (500 bis 1500 m<sup>2</sup>/g) ausbilden. Dabei verteilen sich 95 % dieser Fläche auf die Mikroporen und 5 % auf die Makroporen.[165] Neben der Klassifizierung der Aktivkohle nach Porentypen ist die Art der Aktivkohle eine weitere Möglichkeit diese zu unterscheiden:

- Unbehandelte Aktivkohle,
- Imprägnierte Aktivkohle,
- Dotierte Aktivkohle.

Die unbehandelte Aktivkohle ist dabei die am meisten verwendete Form. Die folgende schematische Abbildung verdeutlicht den Unterschied der drei Formen der Aktivkohle, wobei sich die Aktivkohlen je nach Härte, Adsorptionseigenschaften, Porosität und Reinheit qualitativ voneinander abheben.

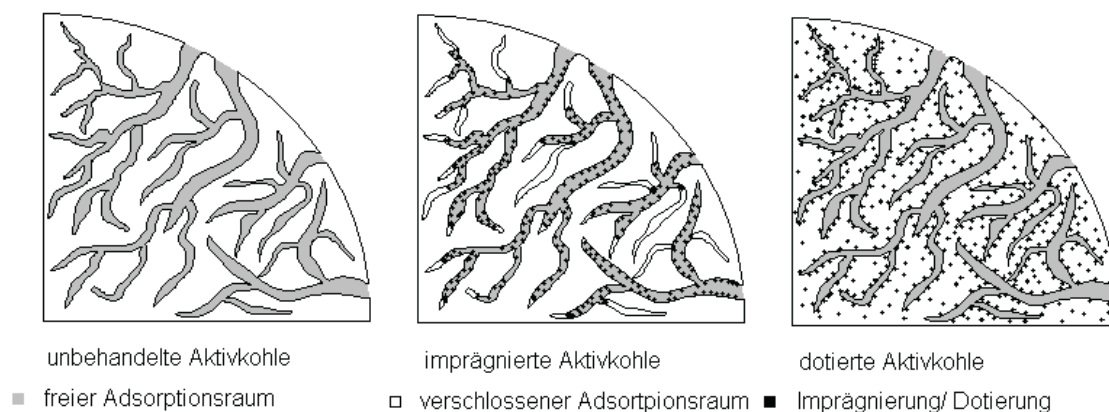


Abb. 2.6.2. Schematische Darstellung der Porensysteme der jeweiligen Aktivkohleformen.[146]

Weiterhin ist eine Unterscheidung der Aktivkohle nach dem Durchmesser ihrer Partikel üblich, da diese Eigenschaft maßgeblich für die infrage kommenden Verwendungsgebiete ist. Unter Pulveraktivkohle ist sehr feines Pulver zu verstehen, dessen Körner zu 95 % nicht größer als 150 µm sein dürfen, während bei der granulierten Aktivkohle die Porengröße größer als 180 µm sein muss (zu 90 %). Frischkohle hingegen bezeichnet ungebrauchte und noch nicht reaktivierte Aktivkohle.

### **3. Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>-Nanopartikel mit Kohlenstoffnanoröhren und Aktivkohle als Inklusionsmaterialien**

Das Matrixmaterial der Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>-Legierungen wurde durch mechanisches Legieren mittels Kugelmahlen hergestellt; ein Verfahren, das gegenüber anderen Methoden zur Herstellung nanoskopischer Materialien viele Vorteile hat und wegen der zentralen Bedeutung für diese Arbeit im Folgenden beschrieben werden soll. Im Vergleich zu lösungsschemischen Ansätzen ist die Synthese via Kugelmahlen einfach, kostengünstig und auch für industrielle Anwendungen geeignet. Die dem Mahlen nachgelagerte Aufbereitung und Reinigung der Produkte ist ebenfalls leicht realisierbar und dient der Entfernung eventueller organischer Restverbindungen auf der Partikeloberfläche, die eine inhibierende Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit ausüben können. Ein wesentlicher Nachteil des Kugelmahlens ist jedoch, dass nur wenig Einfluss auf die Form der entstehenden Partikel genommen werden kann. Im Gegensatz dazu lässt sich die Partikelgröße relativ präzise steuern und unterliegt nur moderaten Schwankungen. Mithilfe der folgenden Parameter ist eine zielgenaue Voreinstellung bzw. Prognostizierbarkeit der resultierenden Eigenschaften des Mahlproduktes möglich:

- Mahlkörper
- Additive
- Kugel/Pulver-Verhältnis
- Temperatur
- Atmosphäre
- Geschwindigkeit
- Mahldauer[166, 167]

Im Rahmen einer selbst angefertigten Bachelorthesis, die Bismut-Antimon-Legierungen thematisierte, wurden diese Parameter bereits optimiert.[58] Dabei gelten, je nach Materialart, andere Voraussetzungen, die es zu berücksichtigen gilt, wie etwa die Härte des Materials. Bei Materialien mit besonders hohen Mohs-Härte-Werten sind demnach entsprechende Mahlkörper bzw. eine Mahlkörperbehandlung erforderlich, sodass diese härter sind als die Edukte, um Verunreinigungen im Produkt durch Abriebprozesse zu vermeiden.

Das Grundprinzip des Mahlprozesses basiert auf der Kombination aus Zerkleinerungs- und Verdichtungsabläufen, bei der mittels mechanischer Verkleinerung größere Partikel zu feinem Pulver transformiert werden, welches im voranschreitenden Mahlvorgang weiter verdichtet und mit Fremdatomen legiert werden kann. Dabei werden die Partikel des Pulvers, die sich im Moment einer Kollision zwischen den beteiligten Mahlkörpern befinden, dauerhaft gehärtet und zerkleinert. Hierbei entsteht zunächst eine neue Oberfläche, die bewirkt, dass sich die Partikel agglomerieren, was einem Anstieg der durchschnittlichen Partikelgröße gleichkommt. In diesen frühen Phasen des Mahlprozesses sind die Pulverpartikel noch vorwiegend weich und formbar und weisen demnach eine hohe

Agglomerationsaffinität auf. Dabei kommt es zur Ausbildung von Partikeln, die sich stark in ihrer Größe unterscheiden und bis zur dreifachen Größe der Ausgangspartikel anwachsen können. In diesem Stadium sind die Kompositpartikel meist von einer Schicht überzogen, die aus verschiedenen Kombinationen der Ausgangssubstanzen besteht. Durch die andauernde Deformation werden die Partikel schließlich noch weiter gehärtet, bis sie durch abnehmende Elastizität und zunehmende Strukturdefekte auseinanderbrechen. Die dabei gebildeten Fragmente nehmen in ihrer durchschnittlichen Größe stetig ab. In dieser Phase dominiert also das Verkleinern gegenüber dem Verdichten. Aufgrund des fortdauernden Einwirkens der Kollisionskräfte durch die Mahlkörper werden die Partikel strukturell durchgängig verändert.[166]



### **3.1. Synthese von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit Kohlenstoffnanoröhren und Aktivkohle als Inklusionsmaterialien (Synthese A)**

Es wurden fünf nanoskopische  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen (mit  $x = 0,1; 0,12; 0,13; 0,15; 0,2$ ) hergestellt (Bi: Alfa Aesar, 99,5 % Reinheit und Sb: Roth, 99,5 % Reinheit). Die entsprechenden Mengen wurden zunächst abgewogen und anschließend unter Argonatmosphäre in den Mahlcontainer aus Edelstahl überführt und mit einem Kugel-Pulver-Verhältnis von 7,5 : 1 für 20 Stunden bei 450 rpm legiert. Diese Mahlbedingungen konnten deshalb gewählt werden, weil das Material eine geringe Mohs-Härte von 2,5 bis 3 aufweist.[168] Unter Berücksichtigung des angestrebten Kugel-Pulver-Verhältnisses wurden je Synthesegang 2,16 g Material eingewogen. Aufgrund der Intention, die Presslinge auf texturbedingte Anisotropieeffekte zu untersuchen, wurden für jeden zylinderförmige Pressling acht Synthesevorgänge durchgeführt. Daraufhin wurde das Pulver wieder unter Schutzgas entnommen, in ein Schlenkrohr überführt und für 17 Stunden bei 250 °C unter mildem Argonstrom getempert.

Nach der Synthese des Matrixmaterials erfolgte das Beimischen des jeweiligen Inklusionsmaterials MWCNTs (Baytubes C70P) bzw. Aktivkohle (Merck Millipore), dabei wurde das Abwiegen der erforderlichen Mengen unter Argonatmosphäre im Handschuhkasten durchgeführt. Daraufhin wurden die entstandenen Mischungen unter 10 Tonnen (780 MPa) Druck bei 50 °C zwei Stunden lang in Zylinder-/tablettenform gepresst. Nach dieser Kompaktierung wurde der Pressling mit dem Mörser zerkleinert, um eine bessere Vermischung der Materialien zu gewährleisten. Die dabei entstandenen Pulver wurden nochmals für 3 Stunden bei 50 °C mit einer Presskraft von 10 Tonnen (780 MPa) zu Zylinder-/tablettenform gepresst. In einem Röhrenofen und einer darin etablierten Argonatmosphäre wurden diese Presslinge dann anschließend 17 Stunden bei 250 °C getempert, um die durch das Pressen entstandenen Verspannungen des Materials zu relaxieren. Bei der Bestimmung der Temperatur des Temperns war zu beachten, dass diese oberhalb der Temperaturen lag, bei denen die späteren thermoelektrischen Messungen stattfanden, um während des Messvorgangs etwaige Veränderungen des Materials durch die Temperaturbehandlung auszuschließen.

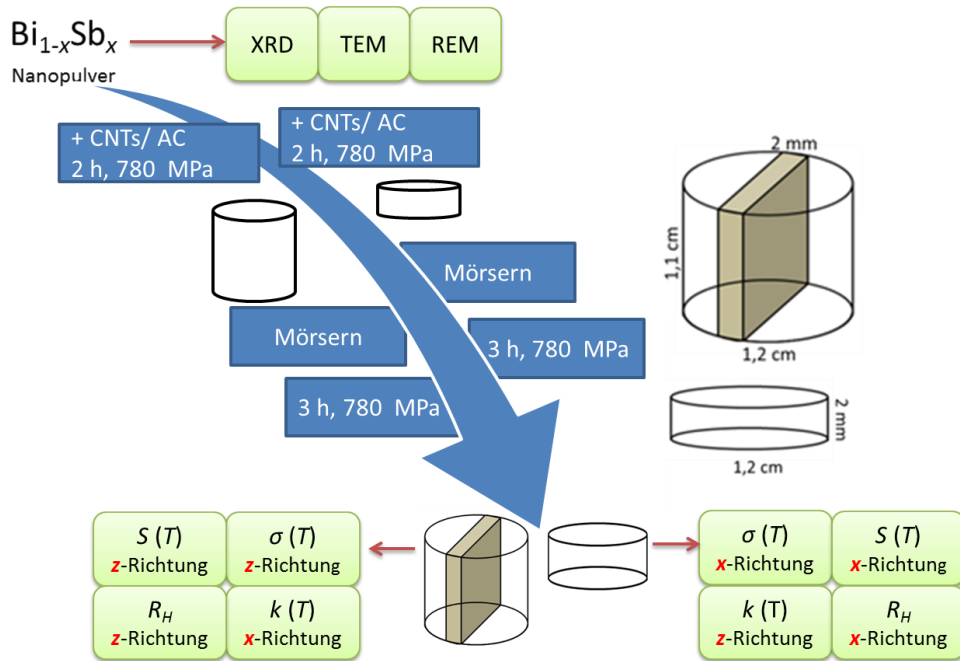


Abb. 3.1.1. Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung von tabletten- und zylinderförmigen Proben. Dargestellt sind auch die jeweils durchgeführten Messungen bzw. die jeweils bestimmten Parameter der einzelnen Proben.

Wie die Abb. 3.1.1 zeigt wurden sowohl ein großer Pressling als auch ein kleineres Exemplar hergestellt. Aus dem großen Pressling wurde ein Quader mit einer Dicke von ca. 2 mm herausgeschnitten, um die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten entlang der z-Richtung messen zu können, wobei der kleinere Pressling für die Messungen in x-Richtung vonnöten war.

### 3.2. Strukturelle Eigenschaften der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der mechanisch hergestellten  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen mit  $x = 0,1; 0,12; 0,13; 0,15; 0,2$  sind in der Abb. 3.2.1 dargestellt.

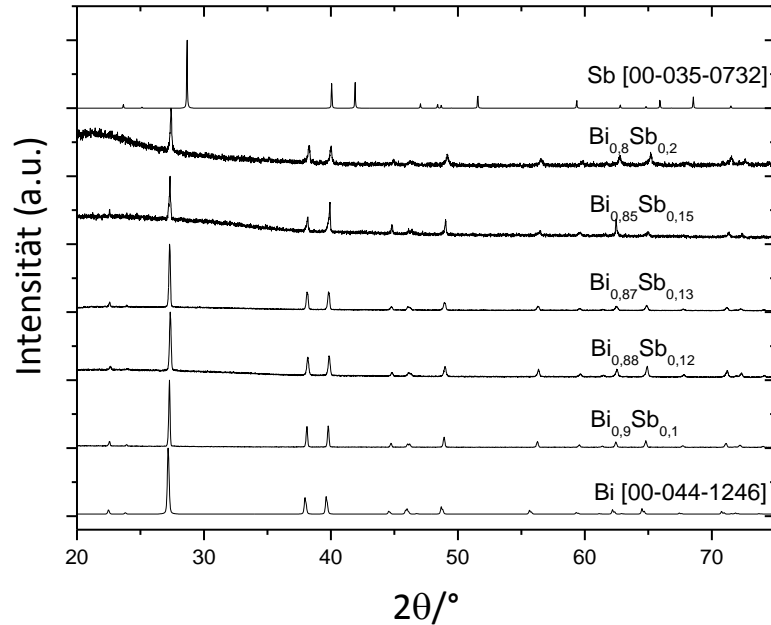


Abb. 3.2.1. Diffraktogramme von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit  $x = 0,1; 0,12; 0,13; 0,15; 0,2$ , sowie die Literaturdaten von Bismut [00-044-1246] und Antimon [00-035-0732].

Deutlich erkennbar ist eine sich mit wachsendem Antimongehalt verstärkende Verschiebung der Reflexe zu höheren Glanzwinkeln. Diese Verschiebung resultiert aus einer verkleinerten Einheitszelle infolge der Legierung von Bismut mit Antimon, wobei die Antimonatome mit ihren kleineren Atomradien die größeren Bismutatome substituieren. Ein Vergleich der Daten mit den Diffraktogrammen aus der Literatur von reinem Bismut bzw. Antimon zeigt, dass sich bei jeder Legierungszusammensetzung nur eine Phase gebildet hat, die der jeweiligen Legierung zugeordnet werden kann. Zudem lässt sich eine Verbreiterung der Reflexe beobachten, die auf die Nanostrukturierung zurückgeführt werden kann. Da nach der Nanostrukturierung die Partikel sehr klein sind und somit auch die Anzahl der Netzebenen abnimmt, kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe.

Mithilfe der Scherrer-Gleichung (3.2.1) kann aus der Halbwertsbreite der Reflexe die Kristallitgröße geschätzt werden.

$$L_{hkl} = \frac{0,9}{\text{FWHM}_{hkl}} \frac{\lambda}{\cos(\theta)} \quad (3.2.1)$$

Hierbei ist  $L_{hkl}$  die Kristallitgröße [nm],  $\lambda$  die verwendete Wellenlänge [nm] und  $\text{FWHM}_{hkl}$  die Halbwertsbreite des Reflexes  $hkl$  [rad]. Kleine Kristallite bedingen demnach breitere Reflexe und umgekehrt, weil, ähnlich der Beugung am Mehrfachspalt, weniger Netzebenen an der Beugung beteiligt sind. Jedoch stellt diese Methode nur eine grobe Näherung dar, da bereits kleine Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Halbwertsbreite zu großen Fehlern in der Kristallitgröße führen. Gerade bei asymmetrischen, unregelmäßigen Verläufen gestaltet sich

die Bestimmung der Halbwertsbreite als diffizil und wird durch zusätzliche Faktoren, wie Verspannungen im Kristallgitter beeinflusst.

Tab. 3.2.1. Mithilfe der Scherrer-Gleichung bestimmte Kristallitgrößen verschiedener Legierungen.

Bi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub>	L <sub>Scherrer</sub> /nm
x = 0,1	64
x = 0,12	78
x = 0,13	70
x = 0,15	58
x = 0,2	56

Die Verschiebung der Reflexe folgt der Vegardschen Regel, welche besagt, dass zwischen den Gitterkonstanten und der Zusammensetzung einer Legierung ein linearer Zusammenhang besteht. Die Berechnung der Gitterkonstanten kann für die rhomboedrische Bis-mut-Antimon-Legierung nach Gleichung (3.2.2) durchgeführt werden.[169]

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2.2)$$

Hierbei ist  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand der betrachteten Netzebene mit den Millerschen Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$ ;  $a$  und  $c$  sind die Gitterkonstanten. Zur Berechnung der Gitterkonstante  $a$  wurde der (110)-Reflex verwendet, zur Berechnung der Gitterkonstante  $c$  der (003)-Reflex. Der Netzebenenabstand wurde über die Bragg-Gleichung aus den Beugungswinkeln der betrachteten Reflexe erhalten. Die Ergebnisse der Berechnungen mit Literaturvergleich sind der Abb. 3.2.2 zu entnehmen.

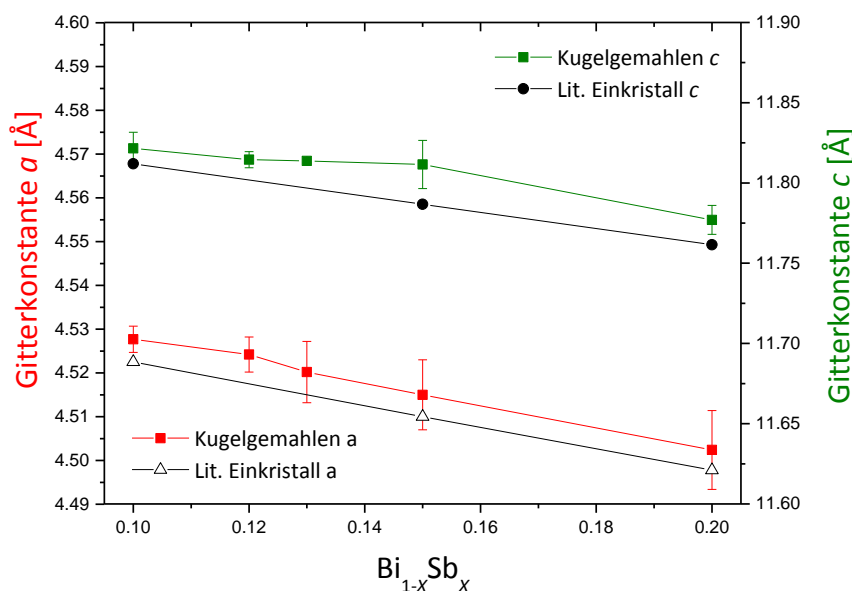


Abb. 3.2.2. Berechnete Gitterkonstanten der Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>-Legierungen im Vergleich mit Literaturdaten der Gitterkonstanten entsprechender Einkristalle [170]

Die Auftragung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  verdeutlicht die oben erwähnte Verkleinerung der Einheitszelle mit zunehmendem Antimongehalt, die der Vegard'schen Regel folgt. Dabei

wird auch ersichtlich, dass das Verhalten der Gitterkonstanten  $a$  eher der postulierten Linearität folgt. Die Abweichung der Gitterkonstanten  $c$  vom Verhalten des Einkristalls ist ebenfalls zu beobachten. Diese Abweichung ist bei der Probe  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  am größten und mutmaßlich mit Messungenauigkeiten zu erklären, aber trotzdem ist bei beiden Gitterkonstanten eine lineare Abnahme mit zunehmendem Antimongehalt zu beobachten. Die berechneten Werte für die Gitterkonstante  $a$  weichen um 0,12 % von den Literaturwerten ab und die Werte für  $c$  zu 0,08 %. Die leichte Abweichung vom Literaturwert kann zum Einen auf die verbreiterten Reflexe zurückgeführt werden, die die absolute Genauigkeit bei der Bestimmung der Reflexlage verringern. Der zweite Grund könnte in einer stöchiometrischen Abweichung der Legierungszusammensetzung der verwendeten Edukte liegen, demnach könnte es sein, dass die Legierung statt beispielsweise 15 mol% Sb, einen Anteil von 13,5 bis 14 mol% Sb enthält, womit die Gitterkonstanten sehr gut übereinstimmen würden. Aufgrund der geringen Differenz zu den Literaturwerten, wird hier davon ausgegangen, dass der Grund die ungenaue Bestimmung der Reflexposition ist.

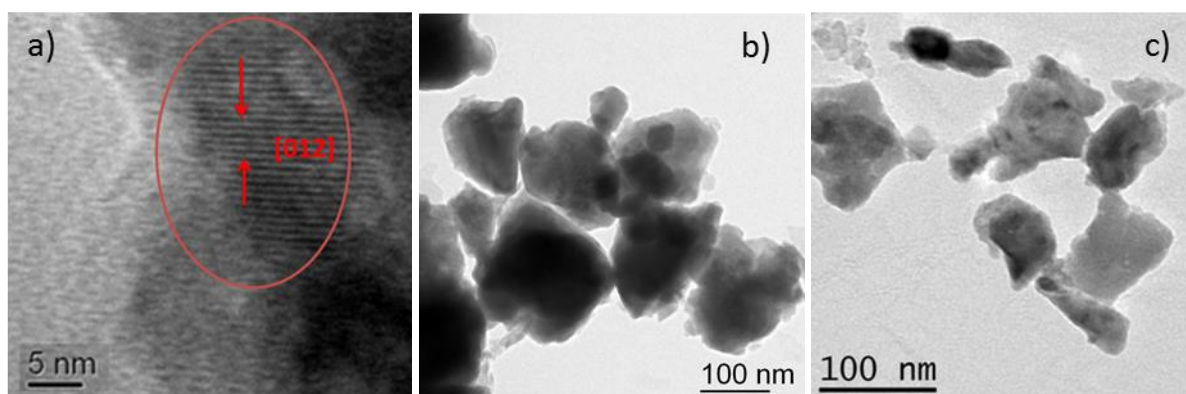


Abb. 3.2.3. TEM-Aufnahmen des durch mechanisches Legieren hergestellten Matrixmaterials. a) TEM-Aufnahme der (012)-Ebene der  $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$ -Legierung b) und c) zeigen die durchschnittliche Partikelgröße.

In der TEM-Aufnahme a) der Abb. 3.2.3 sind die einzelnen Netzebenen zu erkennen, die ein Indiz für die Kristallinität des Materials liefern. Die Aufnahmen b) und c) zeigen Agglomerationen der Partikel, wobei keine monodispersen Partikel auszumachen sind. Leicht zu erkennen ist auch, dass die Partikel unregelmäßige Formen und Größen annehmen. Ihre Größe wurde mit Abbildung c) geschätzt und variiert demnach zwischen 60 und 120 nm, Werte, die sich auch mit den Ergebnissen aus der Scherrer-Gleichung decken.

Neben den XRD-Messungen wurden auch EDX-Messungen an den Partikeln vorgenommen, um eine genauere Aussage über die Legierungszusammensetzung treffen zu können.

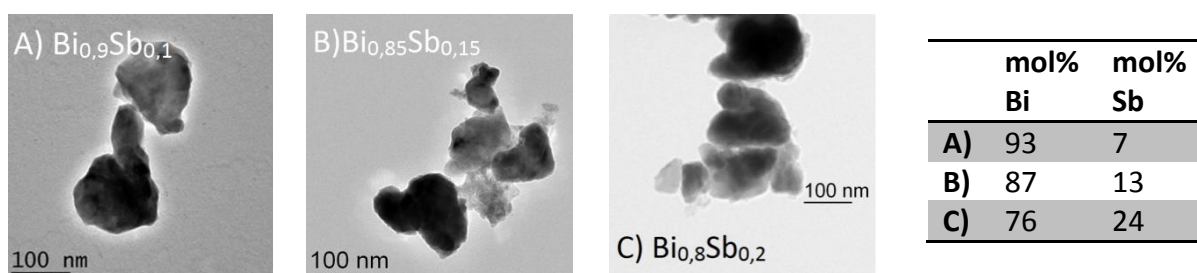


Abb. 3.2.4. TEM-Aufnahmen des Matrixmaterials verschiedener Zusammensetzungen und die jeweiligen Ergebnisse der EDX-Messung.

Die Ergebnisse der EDX-Messungen ergeben annähernd die gewünschte nominellen Zusammensetzungen, wobei die Abweichungen darauf zurückzuführen sein könnten, dass nicht die Gesamtprobe untersucht wurde, sondern nur der kleine Probenausschnitt der in den TEM-Aufnahmen erkennbar ist.

### 3.3. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit 0,3 wt.% Kohlenstoffnanoröhren

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die CNTs geliefert werden, die in dieser Arbeit benutzt wurden, da diese wie in Abschnitt 2.5 beschrieben in verschiedenen Qualitäten vorliegen und sich in ihren Eigenschaften unterscheiden können. Mithilfe der TEM-Aufnahmen soll daher ein erster Eindruck über die Beschaffenheit der CNTs gewonnen werden.

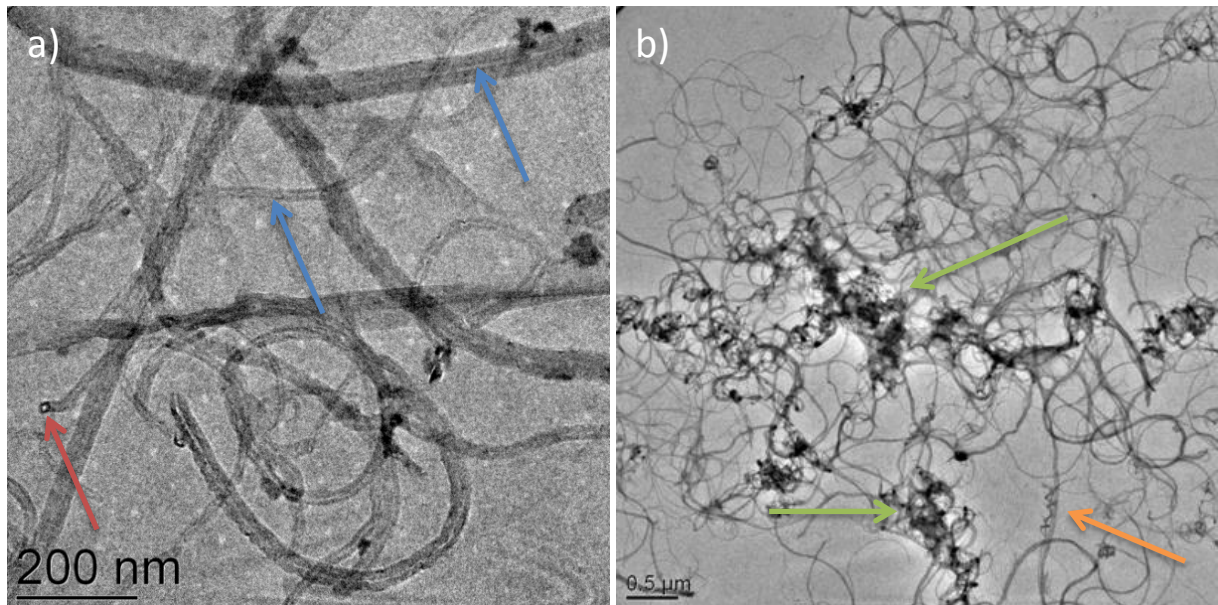


Abb. 3.3.1. TEM-Aufnahmen der CNTs; a) vereinzelt vorliegende CNTs und b) netzwerkartiges CNTs-Agglomerat

Die TEM-Aufnahmen in der Abb. 3.3.1 zeigen CNTs verschiedener Längen und Durchmesser. In der Abbildung 3.3.1 a) ist erkennbar, dass die CNTs mehrere Wände besitzen; demnach variiert auch der Durchmesser der einzelnen CNTs (20 nm - 100 nm). Der blaue Pfeil verweist auf den Hohlraum der Röhren. Der rote Pfeil zeigt auf ein offenes Ende einer CNT, das bei vielen Röhren zu erkennen ist. Die Aufnahme vermittelt weiterhin den Eindruck, dass je größer der Durchmesser der CNTs ist, diese umso unflexibler und starrer werden. Die Röhren besitzen insgesamt keine starre Struktur, da sie gekrümmt und oftmals umeinander herum gewickelt vorliegen. In der Abbildung 3.3.1 b) ist zu erkennen, wie die CNTs eine Art Netzwerk ausbilden, was das hohe Maß an Flexibilität dieser Strukturen unterstreicht. Der orange Pfeil zeigt auf eine besonders flexible Röhre, die sich spiralförmig verwickelt hat. Weiterhin zeigt die Aufnahme, dass sich die CNTs um gewisse Knotenpunkte herum anzuordnen scheinen, die durch die grünen Pfeile angedeutet sind. Die Länge der Röhren liegt bei einigen Mikrometern, kann aber auch bis zu 100 μm anwachsen.



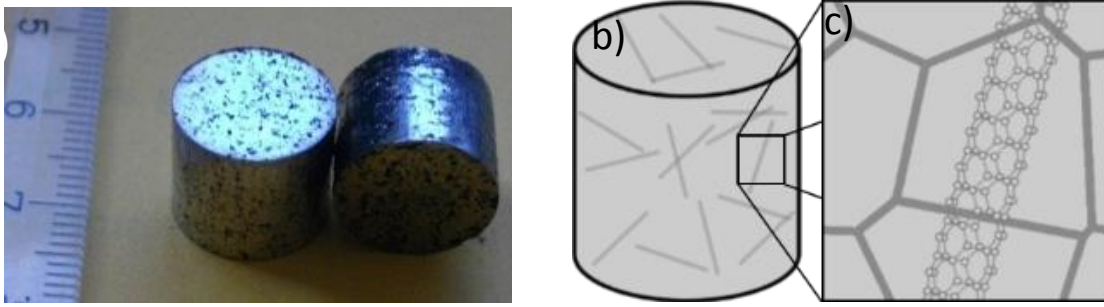


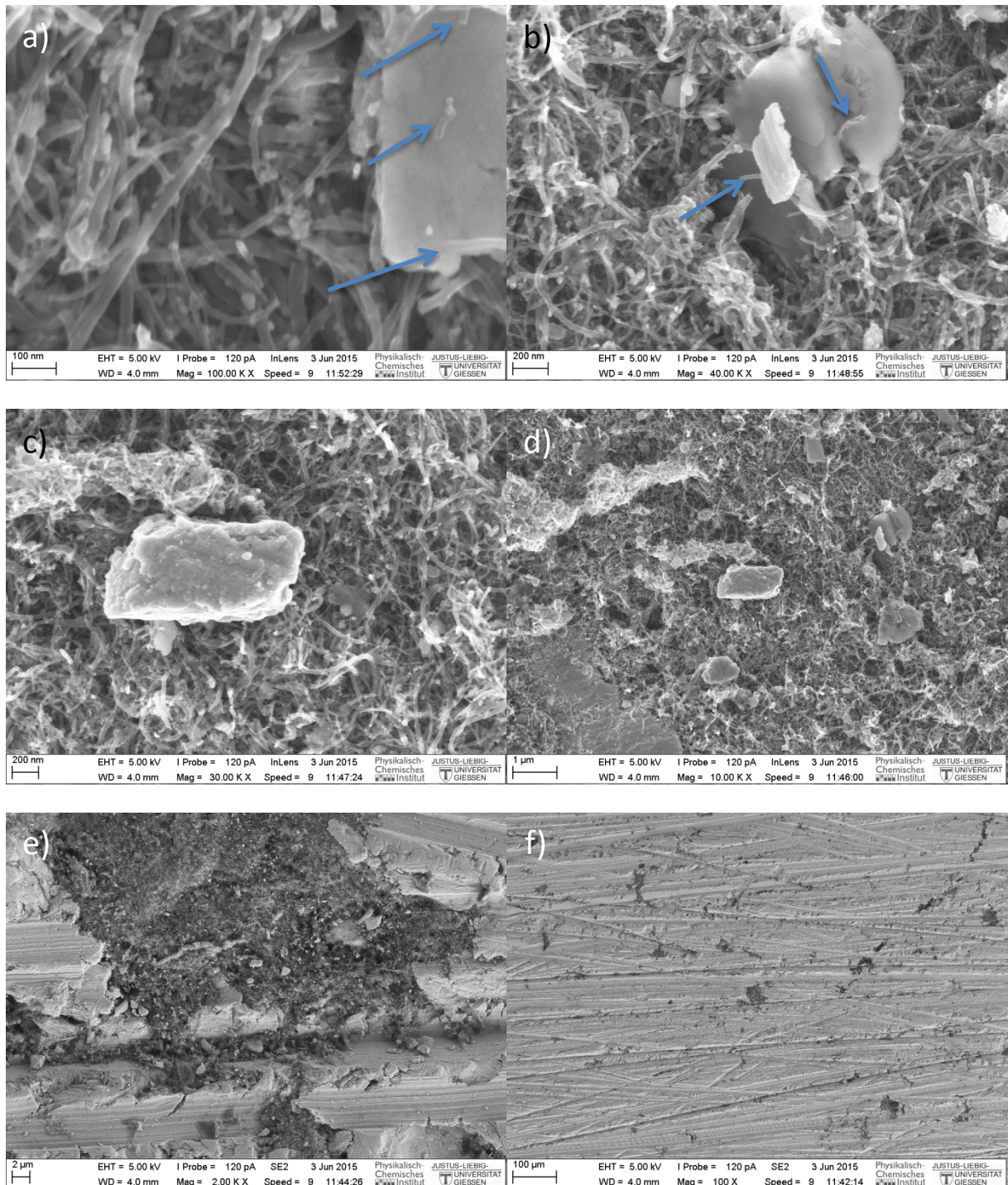
Abb. 3.3.2. Aufnahmen und Schemata der Probenpresslinge a) Pressling aus  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  und CNTs, b) Schematische Darstellung eines Pressling und seiner CNTs c) Schematische Darstellung von Korngrenzen und CNTs in einem Pressling.

Die Abb. 3.3.2 a) zeigt einen typischen Pressling, welcher eine Höhe von etwa 1,1 cm und einen Durchmesser von 1,2 cm aufweist. Für die große Höhe des Presslings gibt es verschiedene Gründe, wobei die Untersuchung der Texturanisotropie im Vordergrund steht. Die in der Abbildung nicht gezeigten Proben in Tablettenform ähneln dabei stark denen der Zylinderproben. Für adäquate Messungen der Anisotropie sollte das zu untersuchende Objekt in alle Richtungen etwa die gleichen Ausmaße aufweisen. Weiterhin müssen gewisse geometrische Voraussetzungen (bedingt durch die Messapparatur) erfüllt sein, um etwa elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient und Wärmeleitfähigkeit zu messen (s. Kapitel 7).

Auf der Oberfläche der Presslinge sind zwei unterschiedliche Materialien zu erkennen, wobei eines einen metallischen Glanz aufweist und mengenmäßig das Haupt- also Matrixmaterial darstellt. Die schwarzen Punkte auf der Oberfläche der Presslinge sind die CNT-Agglomerationen, die durch ihre netzwerkartige Struktur zu Dimensionen anwachsen, die sie mit bloßem Auge erkennbar machen. Trotz des Wiederaufmahlens und des zweifachen Pressens kam es also zu keiner homogenen Verteilung der CNTs innerhalb des Materials. In Abbildung 3.3.2 b) ist eine schematische Darstellung des Presslings zu sehen, in der die CNTs einzeln im Matrixmaterial vorliegen. Die Abbildung 3.3.2 c) zeigt schematisch idealisiert das Durchdringung von CNTs und Korngrenzen des Matrixmaterials, wobei einzeln vorliegende CNTs (die zwar hier kaum beobachtet wurden aber dennoch vorliegen könnten) die einzelnen Korngrenzen überlagern.

Die Anordnung der CNTs in den Presslingen wurde mittels REM genauer untersucht. Die Abbildung 3.3.3 zeigt REM-Aufnahmen in der Pressebene (x-y Ebene) von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Presslingen mit CNTs in unterschiedlichen Auflösungen.





**Abb. 3.3.3. REM-Aufnahmen an der Oberfläche (x-y Ebene) der CNTs-haltigen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Presslinge verschiedener Auflösungen.**

Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen der Abb. 3.3.3 werden einige Besonderheiten erkennbar; so wird etwa anhand der ersten Aufnahme deutlich, dass die CNTs keine bestimmte Orientierung aufweisen und sich scheinbar zufällig anordnen. Die CNTs lassen sich nur beschränkt zusammenpressen, was auch anhand der großen Hohlräume zwischen den Röhren ablesbar ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass die CNTs sich um die Partikel des Matrixmaterials herum lagern, teilweise aber auch vereinzelt auftreten. Dieser Umstand ist auch in der Abb. 3.3.3 b) gut nachzuvollziehen, wobei auch die erwähnte netzwerkartige

Struktur hier gut zu erkennen ist. Weiterhin können mithilfe dieser Aufnahme auch gewisse Höhenunterschiede zwischen Matrix und Inklusionsmaterial festgestellt werden. Es liegen große Hohlräume im Inklusionsmaterial vor. Die Abb. 3.3.3 e) veranschaulicht gut die Einbettung des Inklusionsmaterials in die Matrix, wobei auffällt, dass die CNTs und das Matrixmaterial fast immer in agglomerierter Form und großen Ansammlungen auftreten und selten vereinzelt vorliegen. Die Abb. 3.3.3 f) liefert schließlich einen groben Überblick über die Oberfläche der Probe, bei der die räumliche Trennung der Materialien gut erkennbar ist

### 3.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

In diesem Kapitel werden die elektrischen Leitfähigkeiten der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  betrachtet. In Abb. 3.3.4 sind diese für x- und z-Richtung, aufgetragen gegen die Temperatur, dargestellt.

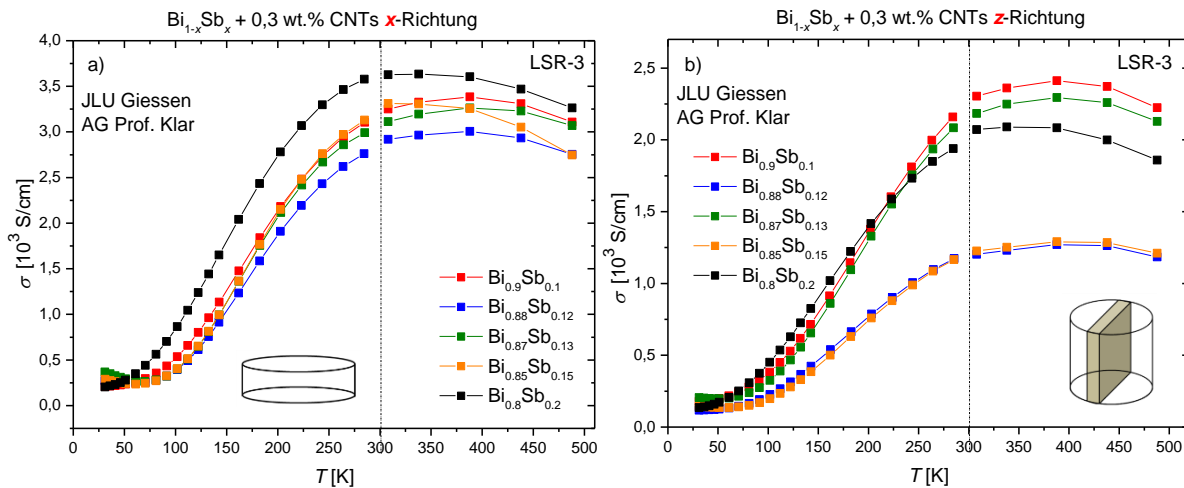


Abb. 3.3.4. Elektrische Leitfähigkeit der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in x-Richtung b) in z-Richtung.

Die visualisierten elektrischen Leitfähigkeiten wurden mit der van-der-Pauw-Methode von 30 K bis RT gemessen und von RT bis 480 K mit der Vier-Punkt-Methode (s. Abschnitt 7.2.1). Deutlich erkennbar ist der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeiten aller Proben mit steigender Temperatur bis zur RT, was den halbleitenden Charakter der Proben widerspiegelt. Ab RT kommt es zu einer Art "Sättigung" und die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur wieder ab; die Proben weisen bei höheren Temperaturen metallisches Verhalten auf. Ursache dafür ist, dass ab RT eine weitest gehende "Sättigung" der Ladungsträgerkonzentration stattfindet und die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit anschließend hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt wird. Durch steigende Temperaturen werden zwar noch immer weitere Ladungsträger angeregt, jedoch wird der entsprechende Effekt durch die stark abnehmende Beweglichkeit überlagert. Bei hohen Temperaturen ist die Abnahme der Leitfähigkeit auf die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen zurückzuführen.

Die unterschiedlichen Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit beider Richtungen ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ : 3500 S/cm in x-Richtung und 2000 S/cm in z-Richtung) können dabei zumindest teilweise auf die unterschiedlichen Dichtewerte (s. Tab. 3.3.1) zurückgeführt werden. Die Dichten unterscheiden sich jedoch nur um bis zu 3 %, weswegen davon auszugehen ist, dass zusätzliche Faktoren zum Tragen kommen. Aufgrund der Tatsache, dass die elektrische Leitfähigkeit in z-Richtung erst bei höheren Temperaturen ihr Maximum erreicht, deutet darauf hin, dass die bipolaren Effekte in z-Richtung einen stärkeren Einfluss auszuüben als in Gegenrichtung. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die Beweglichkeit der Löcher in z-Richtung größer ist als die der Gegenrichtung, was auf eine stärkere Streuung der Elektronen an den Korngrenzen hindeutet. Demnach würden die Elektronen in x-Richtung folglich einen größeren Beitrag zur Leitfähigkeit leisten und einen eher unipolaren Charakter des Materials bedingen. Eine weitere Möglichkeit für den Grund dieser Beobachtung könnten unerkannte Unterschiede der präparationsbedingten Probenstruktur sein, die z.B. bei den zylindrischen Proben größere Partikelgrößen und damit kleinere Bandlücken bedingen. Aus den Unterschieden bei berechneten Bandlücken (s. Abb.3.3.8) geht hervor, dass diese Ursache naheliegend ist.

**Tabelle 3.3.1: Dichte der einzelnen CNTs-haltigen Proben in Zylinder- und Tablettenform**

<b><math>\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x</math> + 0,3 wt.% CNTs</b>				
	Zylinder ( <b>z</b> -Richtung)		Tablette ( <b>x</b> -Richtung)	
	g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%
<b>x = 0,1</b>	8,64	91	8,89	93
<b>x = 0,12</b>	8,36	88	8,67	91
<b>x = 0,13</b>	8,49	90	8,84	94
<b>x = 0,15</b>	8,59	92	9,01	95
<b>x = 0,2</b>	8,22	90	8,60	93

An dieser Stelle sollen die möglichen Ursachen des zu beobachteten Anisotropieeffekts diskutiert werden. Eine der Ursachen könnten die unterschiedlichen Kompaktibilitäten der Inklusionsmaterialien sein, denn aus der Literatur ist bekannt, dass polykristallines BiSb keine Anisotropieeffekte aufweist. Nach den Eindrücken die im Rahmen der Arbeit gewonnen wurden, stellte sich die Mikrostruktur insgesamt als wahrscheinlichste Ursache dar. So könnte es sein, dass nach dem Pressen der Proben die CNTs-Agglomerationen entlang der Pressrichtung eine Ausdehnung erfahren und Tendenzen zeigen zur ursprünglichen Form zurückzukehren. Infolgedessen käme es entlang der Pressrichtung (z-Richtung) zu größeren Verspannungen die letztendlich zu mikrostrukturellen Störungen in Form von Rissen führen. Vorstellbar wäre auch eine unterschiedliche Ausrichtung der Agglomerate in der x-y Ebene, was zu unterschiedlichen mikrostrukturellen Gegebenheiten zwischen den Proben in tabletten- und zylinderform führt. Weiterhin möglich ist auch, dass sich die CNTs bevorzugt entgegen der Pressrichtung (x-Richtung) orientieren, wodurch in dieser Messrichtung höhere Werte der elektrischen Leitfähigkeit entstehen.

Am Plausibelsten stellt sich jedoch eine unterschiedliche Nanostruktur dar, die sowohl beim Vergleich von inklusionsfreien zu inklusionshaltigen, aber auch bei der Gegenüberstellung beider Probenmorphologien (Tablette und Zylinder) veritable Erklärungen zulässt. Der graphenartige Abrieb, ein Nebenprodukt von Mörser- und Kugelmahlprozessen, bedeckt die Korngrenzen und begrenzt damit die Oberflächendiffusion, wodurch die Nanoskaligkeit der Materialien einem konservierenden Einfluss unterliegt und dadurch die nanoskopische Dimensionalität auch nach der Temperaturbehandlung weitestgehend aufrechterhalten wird. Der eher nanoskopische Charakter wird dabei auch durch die größere Bandlücke abgebildet (s. Abb.3.3.8). Bezüglich der unterschiedlichen Probenmorphologien ist bei den zylindrischen Proben von einer erhöhten Randreibung während des Pressens auszugehen, weswegen diese Proben entlang der z-Richtung weniger dicht sind (s. Tab. 3.3.1). Mit diesem Dichtedefizit geht verstärkt die Option einher, Prozesse der Reorganisation und des Abbaus der Nanostruktur zu ermöglichen. Infolgedessen würden die Zylinder eine vergrößerte Struktur und kleinere Bandlücken gegenüber den Tabletten aufweisen, woraus ein stärkerer bipolarer Charakter folgt.

Zur präzisen Untersuchung dieser Beobachtungen wäre das Anstellen weiterer TEM-Untersuchungen zielführend; aufgrund unzulänglicher technischer Ausstattung musste auf diesen Aspekt der Auswertung leider verzichtet werden. Weiterhin würde es sich als ebenso zielorientiert darstellen an einem einzigen Probenpressling alle Messungen entlang beider Richtungen zu realisieren, was auch unter Zuhilfenahme einer eigens hergestellten (I. Physikalisches Institut der JLU) und dafür vorgesehenen Messapparatur so vorgesehen war, jedoch konnte diese Apparatur im Rahmen der chronologischen Limitierung der Arbeit nicht zur Funktionsreife geführt werden.

In der Abb. 3.3.5 sind die Hall-Konzentrationen der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  gegen die Temperatur bei hohem Magnetfeld aufgetragen. Aus den ermittelten Hall-Koeffizienten (s. Abb. 9.4 und 9.5) können die Ladungsträgerkonzentrationen nach Gleichung 3.3.1 berechnet werden.

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (3.3.1)$$

Zur Bestimmung der Hall-Konzentration der Proben wurden magnetfeldabhängige Messungen durchgeführt und aus den Ergebnissen für hohe Magnetfelder (6,5 - 10 T) werden die Mittelwerte verwendet, da bei starken Magnetfeldern eine Sättigung der Messkurve zu beobachten ist. Dieses Sättigungsverhalten wäre bei tieferen Temperaturen nur unter Anlegen eines noch stärkeren Magnetfeldes zu beobachten; die Erzeugung eines derart starken Magnetfeldes war leider mit der zur Verfügung stehenden apparativen Ausrüstung nicht realisierbar. Je nach Kurvenverlauf wurde demnach entschieden, welcher Messbereich zur Mittelwertsbestimmung geeignet war.

Es muss dabei beachtet werden, dass diese Methode zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration auf dem Drude-Modell beruht, welches lediglich den Transport einer einzigen



Ladungsträgerart beschreibt. Jedoch liegen im System Bismut-Antimon verschiedene Ladungsträgersorten vor. Daher können die berechneten Werte nicht als wahre Werte der Ladungsträgerdichte verstanden werden und werden im Folgenden als „Hall-Konzentration“ bezeichnet. Sie dienen als rein numerische Orientierungswerte, die im Vergleich zwischen inklusionsfreien und inklusionshaltigen Proben betrachtet werden sollen. Die scheinbar sehr hohen Werte entstehen infolge eines kleinen Hallkoeffizienten, der sich aus der Kompensation der Einflüsse der beiden Ladungsträgerarten v.a. im mittleren Temperaturbereich ergibt (bipolarer Zustand). Bei tiefen Temperaturen sind die Löcher dominant (unipolar), ihre Wirkung wird aber mit zunehmender Messtemperatur durch die den Effekt angeregter Elektronen höherer Beweglichkeit kompensiert.

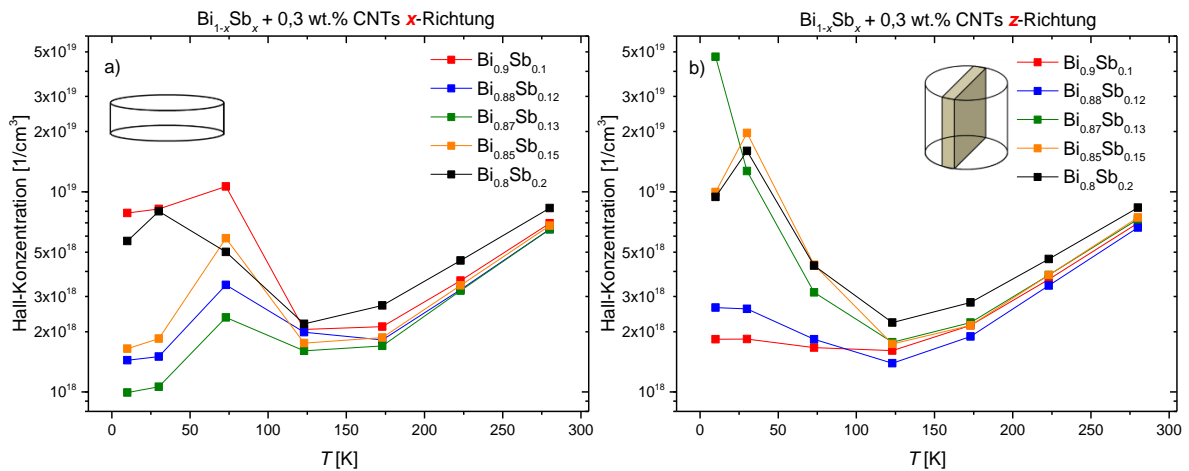


Abb. 3.3.5. Hall-Konzentration der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in  $x$ -Richtung b) in  $z$ -Richtung.

In der Abb. 3.3.5 a) ist erkennbar, dass bei tiefen Temperaturen bis 73 K die Hall-Konzentrationen steigen, mit Ausnahme der Probe  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ , die 0,3 wt.% CNTs enthält, deren Hall-Konzentration nur bis 30 K steigt und mit höheren Temperaturen wieder abnimmt (bis etwa 123 K). In den Kurvenverläufen lässt sich, besonders in  $z$ -Richtung, der Übergang vom unipolaren zum bipolaren Zustand (zwischen 30 und 100 K) infolge der immer stärkeren thermischen Anregung des Systems erkennen. Ab RT dominiert wieder eine einzige der Ladungsträgerarten (Elektronen). Ab 123 K steigen bei allen Proben die Hall-Konzentrationen schließlich wieder bis 285 K an, was durch die thermische Anregung der Ladungsträger hervorgerufen wird. Ab 280 K nähern sich die Werte der Hall-Konzentration weitestgehend an und Unterschiede zwischen den einzelnen Proben, die noch bei tiefen Temperaturen auszumachen waren, nivellieren sich. Weiterhin lässt diese Auftragung gut erkennen, dass der Einfluss der Bipolarität bei Proben mit besonders kleinen Bandlücken (s. Abb. 3.3.8), also den Proben mit besonders hohem bzw. besonders geringem Antimongehalt, größer ist, da die entsprechenden Werte dieser Proben bei niedrigen Temperaturen besonders hoch sind.

In Abb. 3.3.5 b) (in  $z$ -Richtung gemessen) ist bei tieferen Temperaturen ein anderer Trend zu beobachten. In der Regel sinken die Werte bis 123 K und erreichen dort ein globales

Minimum, bevor sie mit weiter steigenden Temperaturen in ihrem Verlauf dem der  $x$ -Richtung ähneln. Bei hohen Temperaturen (um RT) sind daher die Absolutwerte in  $x$ - und  $z$ -Richtung miteinander vergleichbar und liegen für alle Proben zwischen  $6 \cdot 10^{18}$  und  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Werte sind annähernd so groß wie die Werte der  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Proben ohne Inklusionsmaterial. Das reine Matrixmaterial (Bismut-Antimon-Nanopartikel) hat eine Hall-Konzentration über  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . [12, 28] Die physikalische Größe der Ladungsträgerdichte ist als solche richtungsunabhängig, weswegen eine Anisotropie nur auftreten kann, wenn die Beweglichkeit der einzelnen Ladungsträgerarten richtungsabhängig ist. Die Mikrostruktur bedingt dabei diese richtungsabhängigen Unterschiede zwischen den Werten der Ladungsträgersorten.

Mit Hilfe der Hall-Konzentration und der Leitfähigkeit lässt sich im Rahmen der Drude-Theorie die Beweglichkeit nach Gl. 2.2.4 bestimmen. Aufgrund der komplizierteren Bandstruktur vom BiSb gilt hier, wie bei der Ladungsträgerkonzentration, dass die ermittelten Werte nur als Vergleichswerte herangezogen werden können. Diese Ladungsträgerbeweglichkeit wird im Folgenden als „Hall-Beweglichkeit“ bezeichnet. Anzumerken ist jedoch, dass diese Werte aus den teilweise unrealistischen Werten der Hall-Konzentrationen bestimmt wurden, was auch ihre Aussagekraft einschränkt. Die Kompensation der Effekte beider Ladungsträgerarten im bipolaren Modus bedingt einen unrealistisch hohen Hall-Koeffizienten nach dem Drude-Modell, der die berechnete Hall-Konzentration demzufolge verfälscht. Daher ist es nur sinnvoll, die Bereiche der Auftragung zu diskutieren, in denen klar eine Ladungsträgerart vorherrscht, um Fehlinterpretationen zu umgehen. Wie erörtert, ist dies vor allem bei tiefen Temperaturen und oberhalb von 150 K gegeben.

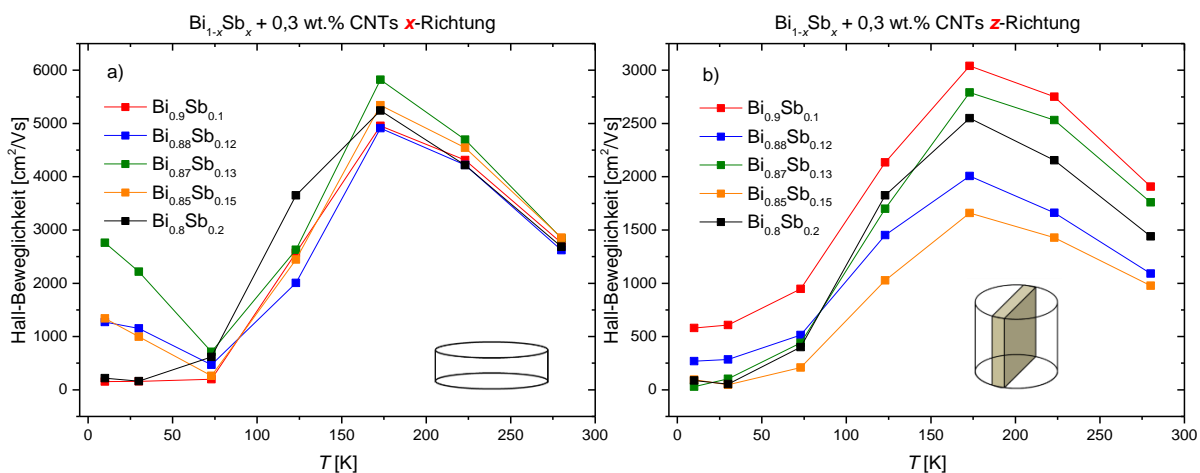
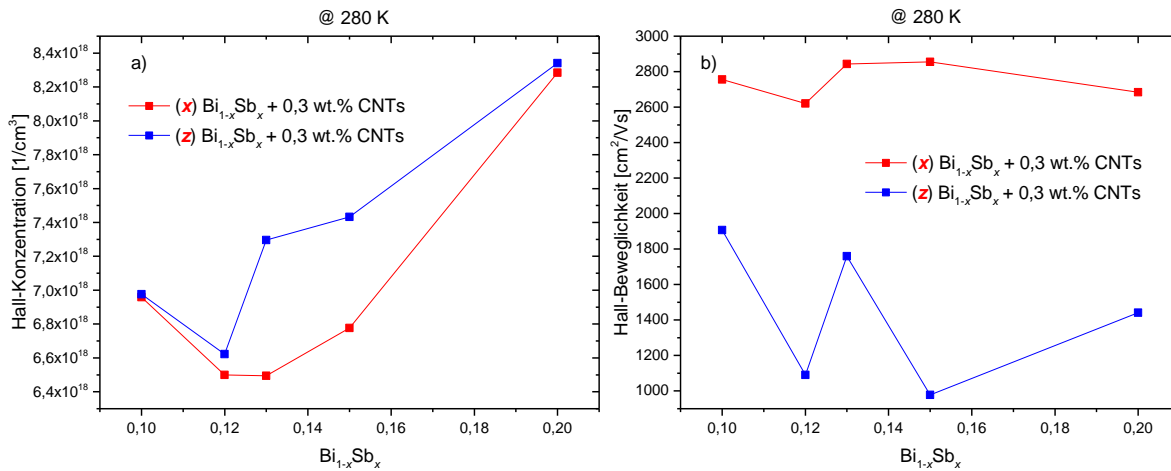


Abb. 3.3.6. Hall-Beweglichkeit der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in  $x$ -Richtung b) in  $z$ -Richtung.

Bei der Betrachtung der Messergebnisse der Hall-Beweglichkeit fällt auf, dass die Werte bis 73 K sinken, dort ein globales Minimum erreichen und bis 173 K wieder kontinuierlich ansteigen. Dort erreichen sie ein Maximum und sinken ab dieser Temperatur wieder bis zur RT. Der Grund für das Verhalten bis 73 K wird bei Betrachtung der Auftragung der Hall-

Koeffizienten gegen das Magnetfeld deutlich (s. Abb. 9.4 und 9.5). Es ist erkennbar, dass die Hall-Koeffizienten der Proben für die Messung in x-Richtung bei tiefen Temperaturen einen *p*-leitenden Charakter aufweisen. In diesem Fall ist die Hall-Koeffizient positiv und die Löcher fungieren hier als Majoritätsladungsträger, ab 73 K zeigen diese Proben dann einen Übergang von *p*- zu *n*-leitendem Charakter. Damit ist auch zu erklären, warum in Abb. 3.3.4 die Werte der elektrischen Leitfähigkeiten bis 73 K sinken und erst ab dieser Temperatur wieder steigen. Das inklusionsfreie Matrixmaterial zeigt keinen derartigen Polaritätswechsel, da es durchgängig ein *n*-Leiter ist.[12, 28] Schließt man den Kurvenverlauf der Hall-Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen von der Betrachtung aus, (da in diesem Bereich ein Übergang vom *p*- zum *n*-leitenden Material stattfindet) ist im Ergebnis ein glockenförmiger Verlauf der Beweglichkeiten bei allen Proben zu beobachten. Diese Verlaufsform der Ladungsträgerbeweglichkeit ist typisch für Halbleitermaterialien. Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird bei tiefen Temperaturen durch Streuung an ionisierten Störstellen ( $\mu \propto T^{3/2}$ ) und bei hohen Temperaturen durch das Streuen an akustischen Phononen ( $\mu \propto T^{-3/2}$ ) dominiert.

Betrachtet man die Verläufe der einzelnen Kurven in x- und z-Richtung zusammen mit den Absolutwerten der Proben bei RT, wird der starke Anisotropieeffekt erkennbar. Eine maximale Hall-Beweglichkeit in x-Richtung bei dieser Temperatur liefert die Probe  $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$  mit einem Wert von ca.  $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  während die Probe in z-Richtung den Höchstwert von  $1300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht. Der Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit in x- und z-Richtung kann folglich mit der Beweglichkeit der Ladungsträger erklärt werden, da die Hall-Konzentrationen in beiden Richtungen sehr ähnlich sind. Die Werte für Hall-Beweglichkeiten des Matrixmaterials ohne Inklusion liegen bei 1000 bis  $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (bei RT).[12, 28] Eine Ursache der hohen Werte könnten die CNTs-Agglomerationen sein, deren graphenartiger Abrieb die Partikelgrößen des Materials verändert und eine höhere effektive Beweglichkeit der Ladungsträger im Vergleich zur Matrixkomponente bewirkt. Es ist bekannt, dass das Matrixmaterial keine Anisotropieeffekte bei polykristallinen Proben erkennen lässt.[89 - 92] Die hier beobachtete Anisotropie resultiert dabei möglicherweise aus der Zugabe der CNTs und wird innerhalb dieses Abschnittes in der Passage zur Beschreibung der Ursachen der Anisotropie genauer beleuchtet.



**Abb. 3.3.7.** Hall-Konzentration (a) und Hall-Beweglichkeit (b) der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  aufgetragen gegen die Legierungszusammensetzung bei 280 K

Beim Vergleich der Hall-Konzentrationen und -beweglichkeiten beider Messrichtungen aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 280 K (Abb. 3.3.7) tritt der Anisotropieeffekt deutlich zutage. Der Verlauf der Hall-Konzentrationen für die Probe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$ , in x-Richtung gemessen, gibt mit zunehmendem Antimongehalt den Verlauf der Bandlücke (s. Abschnitt 2.4.1) wieder: dort wo die Bandlücke am größten ist (zwischen 12 - 15 mol% Antimon) sollte auch die Hall-Konzentration am geringsten sein. Diese Übereinstimmung ist bei den Proben in x-Richtung gegeben. Bei den Messungen in z-Richtung ist dies nicht der Fall: hier hat die Probe  $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13} + 0,3 \text{ wt.\%}$ , entgegen den Erwartungen, einen höheren Wert der Hall-Konzentration als die Probe mit 10 mol% Antimon, obwohl die Probe  $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13} + 0,3 \text{ wt.\%}$  eine größere Bandlücke hat als die Probe mit 10 mol% Antimon. Ein Unterschied der Hall-Konzentration zwischen x- und z-Richtung ist eigentlich nur für 13 und 15 mol% Antimon erkennbar, jedoch nehmen die Proben in z-Richtung geringfügig höhere Absolutwerte an. Es ist zu beachten, dass ein auffälliger Unterschied zwischen den beiden Richtungen nur dort vorkommt, wo die Bandlücke ihr Maximum hat.

In der Graphik b) der Abb. 3.3.7 sind die Hall-Beweglichkeiten gegen den Antimongehalt bei 280 K aufgetragen. Es fällt der große Unterschied zwischen den beiden Richtungen auf, der auf die mikrostrukturelle Anisotropie zurückzuführen ist. Diese Anisotropie überträgt sich auf die elektrische Leitfähigkeit und erklärt die geringeren Werte der z-Richtung. Der Verlauf der Kurve für die z-Richtung lässt eine „W“-Form erkennen, die sich mit der Verschiebung der einzelnen Bänder im System bei 13 mol% Antimon erklären lässt (s. Abschnitt 3.6).

Aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands, mit der die elektrische Leitfähigkeit berechnet wurde, wurden die entsprechenden thermischen Bandlücken ermittelt. Dazu wurde der spezifische Widerstand in eine Arrhenius-Auftragung überführt:

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + \frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T} \quad (3.3.2)$$

$\rho$  = spezifischer Widerstand,  $E_g$  = Energie der Bandlücke,  $k_B$  = Boltzmann-Konstante



Durch Auftragung von  $\ln(\rho)$  gegen  $1/T$  kann aus der Steigung ( $m$ ) der Kurven die Energie der Bandlücke wie folgt berechnet werden:

$$m = \frac{E_g}{2k_B}. \quad (3.3.3)$$

Mithilfe dieser Methode ermittelten Bandlücken für die Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  in x- und z-Richtung sind in der folgenden Graphik der Abb. 3.3.8 den Bandlücken des inklusionsfreien Materials vergleichend gegenübergestellt.

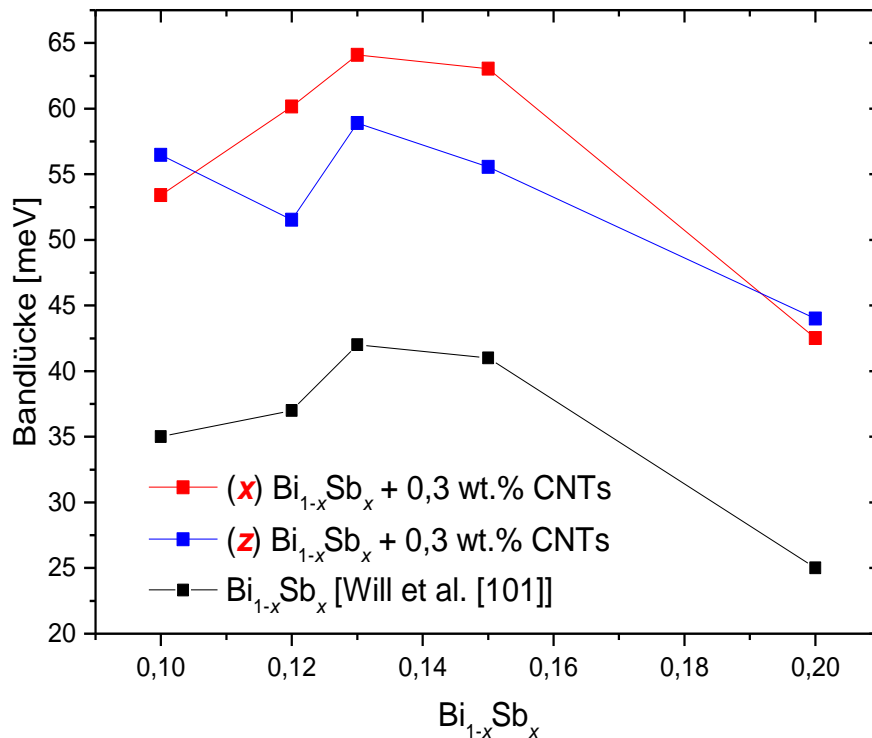


Abb. 3.3.8. Die thermischen Bandlücken der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  in x- und z-Richtung gemessen, im Vergleich mit Nanomaterial ohne CNTs-Zusatz, aufgetragen gegen den Antimongehalt.

Es fällt auf, dass die Verläufe der drei Kurven sehr ähnlich sind und sich vor allem in den Absolutwerten unterscheiden. Bei allen drei Kurven liegt das Maximum der Bandlücke bei 13 mol% Antimon. An dieser Stelle soll noch einmal auf den Einfluss der Mikrostruktur auf die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eingegangen werden. Es ist davon auszugehen, dass die Inklusionen der CNTs bzw. deren Abriebmaterial zu einer steileren Temperaturabhängigkeit des inklusionshaltigen Materials im Vergleich zu reinem Matrixmaterial und damit, im Zuge der Arrhenius-Auswertung, auch zu einer höheren Energiebarriere und in der Folge zu größeren Bandlücken führen. Eine plausible Erklärung könnte auch hier das Inkrafttreten von „quantum confinement“-Effekten sein; im Zuge der Nanostrukturierung kam es über die Abhängigkeit der Bandlücke von der Partikelgröße zu einer Vergrößerung der Bandlücke (s. Abb. 2.4.2 bzw. 2.4.3.). Die Bandlücke kann dann gegebenenfalls durch die eingebrachten Nanoinklusionen und damit einhergehenden Effekten (stabilisierende Wirkung auf Partikelgröße) noch weiter vergrößert werden. Durch den Abrieb wird der nanoskopische Materialcharakter während der Temperaturbehandlung weniger anfällig für Körnerwachstum und die Stärke der Nanoeffekte bleibt weitestgehend

erhalten, da die Partikel nur bedingt wachsen können. Die Anisotropie beider Richtungen stellt auch hier das Resultat mikrostruktureller Differenzen beider Probengeometrien dar und wird in diesem Abschnitt in der Passage zur Beschreibung der Ursachen der Anisotropie beleuchtet.

### 3.3.2. Seebeck-Koeffizient

In der folgenden Abb. 3.3.9 sind die Seebeck-Koeffizienten der Proben der Serie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  in x- und z-Richtung gegen die Temperatur aufgetragen, dargestellt. Die Seebeck-Koeffizienten bis 300 K wurden an einer hausgebauten Apparatur des I. Physikalischen Institutes der Justus-Liebig-Universität Gießen und von 300 K bis 480 K an der LSR-3 gemessen. Zwischen den beiden Messapparaturen herrscht eine kleine Diskrepanz im Toleranzbereich von ca. 5 %.

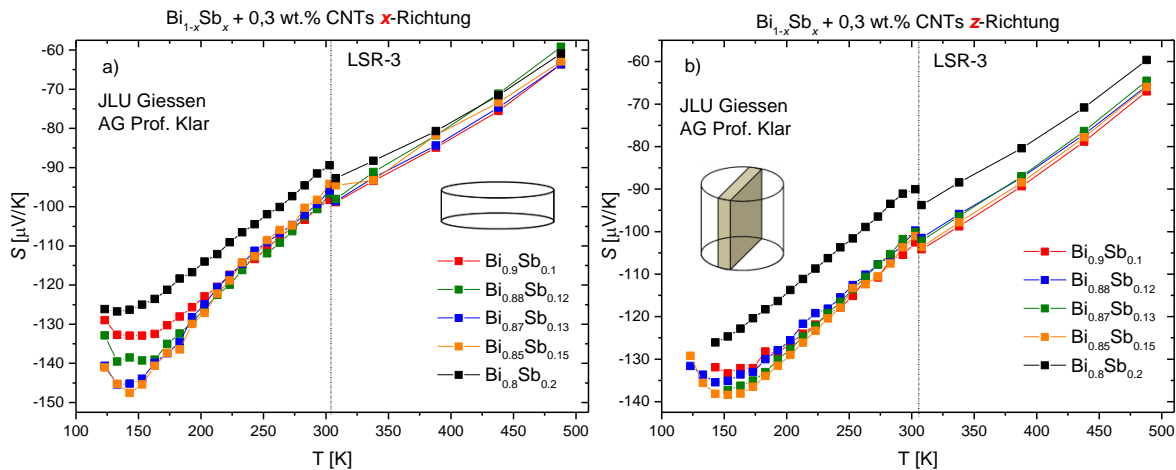


Abb. 3.3.9. Seebeck-Koeffizienten der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in x-Richtung b) in z-Richtung.

Bei allen Proben dieser Serie, in x- und z-Richtung gemessen, sind die Seebeck-Koeffizienten negativ. Diese Seebeck-Koeffizienten resultieren aus dem  $n$ -leitenden Charakter der Proben in diesem Temperaturbereich (vgl. Hall-Koeffizienten Abb. 9.4 und 9.5). Alle Proben haben in beiden Richtungen ihr Betragsmaximum bei ca. 150 K und sinken mit zunehmenden Temperaturen. Dieser abnehmende Verlauf mit steigender Temperatur ist ein für mischleitende Halbleiter typisches Verhalten. Bei zunehmender Temperatur werden mehr Ladungsträger thermisch angeregt (siehe Abb. 3.3.5) und die Ladungsträgerkonzentration steigt an.

Demzufolge stellen sich die Verläufe der Hall-Konzentration relativ synchron zu den aufgetragenen Seebeck-Koeffizienten dar. Bei beiden Parametern wird der Einfluss der Elektronen ab etwa 150 K dominierend und die temperaturabhängige Größe der Elektronendichte bewirkt ihrerseits die Temperaturabhängigkeit beider Koeffizienten. Bei Temperaturen unter 150 K sind die Löcher in ihrer Wirkung dominant und deren

reduzierende Wirkung wird erst bei höheren Temperaturen durch die der Majoritätsladungsträger überlagert. Die Absolutwerte bei ca. 150 K sind in x-Richtung im Betrag größer als in z-Richtung, da der Beitrag der Minoritätsladungsträger in dieser Richtung größer ausfällt und der Seebeck-Koeffizient entsprechend verkleinert wird. Bei RT sind die Absolutwerte der z-Richtung im Betrag größer, das heißt, dass Messungen in x-Richtung eine stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen. Polykristallines BiSb zeigt bekanntermaßen keine Anisotropieeffekte, was zu dem Schluss führt, dass die hier beobachteten Abweichungen der Messwerte mit den unterschiedlichen Mikrostrukturen erklärt werden (s. Absch. 3.3.1) können.

Bei tiefen Temperaturen ist eine starke Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung zu beobachten. Bei 150 K geben die Absolutwerte den direkten Verlauf der Bandlücke wieder. Die Probe mit der größten Bandlücke (15 mol% Sb) hat den höchsten Seebeck-Koeffizienten; die Probe mit der kleinsten Bandlücke (20 mol% Sb) hat den betraglich kleinsten Seebeck-Koeffizienten. Diese Ergebnisse decken sich mit den Erwartungen und Gesetzmäßigkeiten, nach denen größere Bandlücken wegen der resultierenden geringeren Trägerdichte zu betraglich hohen Seebeck-Koeffizienten führen. Bei höheren Temperaturen vermischen sich die Verläufe der Kurven von 10, 12, 13 und 15 mol% Sb und es ist kein direkter Bezug zu den berechneten Bandlücken zu erkennen. Die Probe Bi<sub>0,85</sub>Sb<sub>0,15</sub> + 0,3 wt.% CNTs in x-Richtung gemessen, hat bei 153 K mit einem Wert von -147,5 µV/K den höchsten Seebeck-Koeffizienten aller Proben dieser Richtung. Dieselbe Probe in z-Richtung gemessen hat einen maximalen Wert von -138,4 µV/K.

Es ist möglich, die Bandlücke eines Halbleiters auch mithilfe des Seebeck-Koeffizienten zu berechnen. Dafür kann die von *Goldsmid* und *Sharp* beschriebene Methode verwendet werden, um das sog. „Goldsmid-Sharp-bandgap“ zu bestimmen.[171] Die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von Halbleitern lässt sich grob in zwei Zonen unterteilen, wobei der erste Bereich von einem im Betrag zunehmenden Seebeck-Koeffizienten unter Temperaturanstieg gekennzeichnet ist. Mit Erreichen des betraglichen Maximums und dem Abnehmen des Betrages des Seebeck-Koeffizienten mit zunehmender Temperatur beginnt die zweite Zone des charakteristischen Kurvenverlaufs. In dieser Zone kommt es zu einer Anregung des Elektronen-Loch-Paares über die Bandlücke hinaus und infolgedessen zu einem Ausgleich der Ladungsträgereffekte und zu einem stärker werdenden Minoritätsbeitrag. Das Maximum des Seebeck-Koeffizienten wird hierbei für die Berechnung der „Goldsmid-Sharp-bandgap“ genutzt.

$$|S_{max}| = \frac{E_g}{2eT_{max}} \quad (3.3.4)$$

Abb. 3.3.10 zeigt die mit der Gl. 3.3.4 bestimmte Bandlücke der x-Richtung für die inklusionsfreie Probenserie, sowie für die Proben mit 0,3 wt.% CNTs, verglichen mit den Ergebnissen aus der Arrhenius-Auftragung.

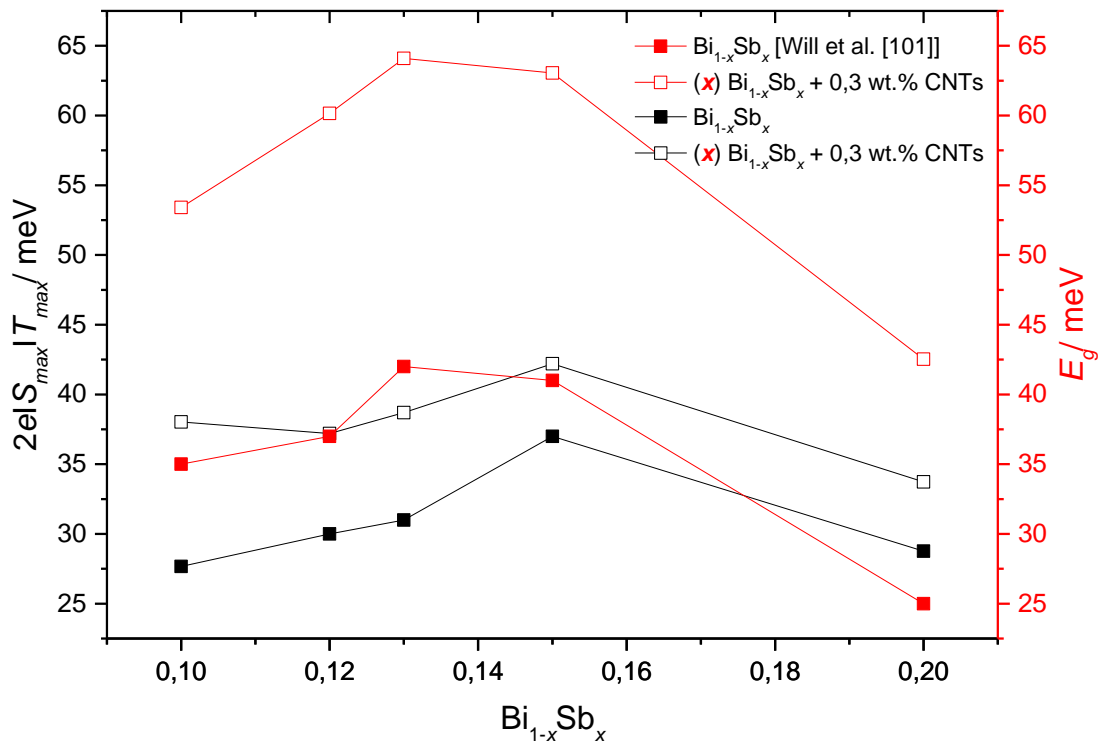


Abb. 3.3.10. Vergleich der aus dem Seebeck-Koeffizienten und Widerstand berechneten Bandlücke in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung. Auf der linken y-Achse sind die Werte für das Goldsmid-Sharp-Bandgap (schwarze Messpunkte) und auf der rechten y-Achse die thermischen Bandlücken dargestellt (rote Messpunkte).

Beim Vergleich beider Methoden fällt auf, dass die Ergebnisse nach dem Goldsmid-Sharp-Modell durchschnittlich unter den Werten für die thermische Bandlücke liegen. Außerdem unterscheiden sich die Methoden in den Ergebnissen der maximalen Bandlücken, was auch schon in der Literatur Erwähnung findet.[172] Mit der Goldsmid-Sharp-Methode erhält man eine maximale Bandlücke bei 15 mol% Antimon, während die thermische Bandlücke bei 13 mol% Antimon maximal wird. Das Maximum der Bandlücke für  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Legierungen liegt demnach, je nach verwendeter Quelle, im Bereich zwischen 13 bis 17 mol% Antimon.[99] Die Methode von *Goldsmid* und *Sharp* ist die einfachere Variante zur Berechnung der Bandlücke, da die Messung des Seebeck-Koeffizienten mit zwei Kontakten einfacher durchzuführen ist, als die Vier-Punkt- oder Van-der-Pauw-Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Besonders bei kleinen Seebeck-Koeffizienten (unter 150  $\mu\text{V/K}$  im Betrag) ist die Goldsmith-Sharp-Methode ungenau. Den Untersuchungen von *Gibbs et al.* [172] zufolge, deren Arbeit die Bestimmung der Bandlücke mithilfe einer abgeänderten Goldsmith-Sharp-Bandlücke thematisiert, kann für bipolare Materialien oder Materialien die einen hohen Dotierungsgrad aufweisen, aufgrund auftretender Effekte, die Bestimmung der Bandlücke nur bedingt mit dem Goldsmid-Sharp-Modell erfolgen.

### 3.3.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Abb. 3.3.11 a) und b) zeigen die Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  gemessen in x- und z-Richtung. Die Wärmeleitfähigkeit wurde hierbei über die thermische Diffusivität berechnet, welche mittels XFA gemessen wurde (s. Abschnitt 7.2.3). Die zur Berechnung verwendeten Dichtewerte der Proben sind der Tabelle 3.3.1 zu entnehmen.

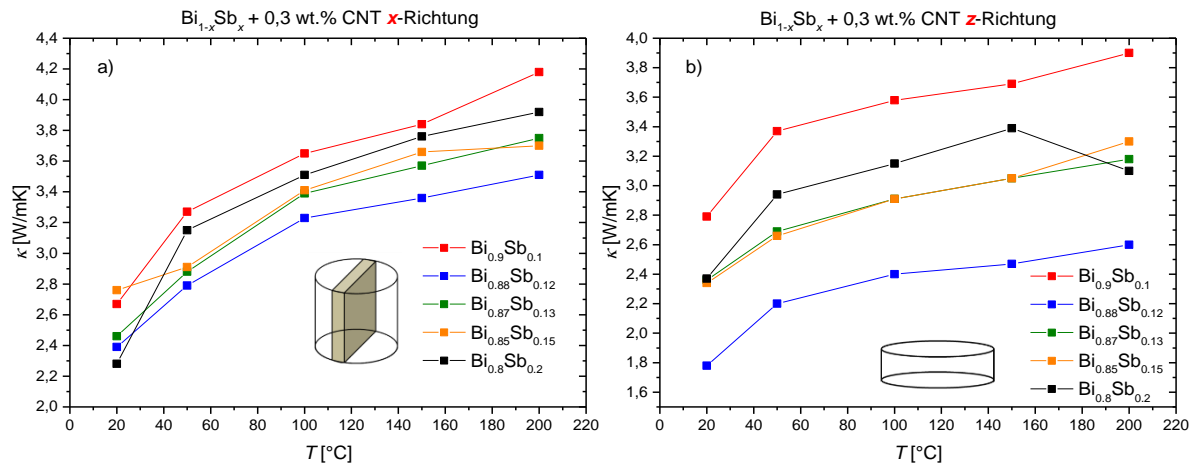


Abb. 3.3.11. Wärmeleitfähigkeit der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in x-Richtung b) in z-Richtung.

Die Wärmeleitfähigkeiten entlang der x- und z-Richtung aller hier untersuchten Proben zeigen ähnliches Verhalten, jedoch in unterschiedlich starker Ausprägung, da für beide Richtungen mit steigenden Temperaturen höhere Werte der Wärmeleitfähigkeit einhergehen. Die Werte der Wärmeleitfähigkeit nehmen mit zunehmenden Temperaturen zu und verhalten sich in x-Richtung homogener als dies für die z-Richtung zutrifft. Auffällig ist, dass die Wärmeleitfähigkeitswerte in x-Richtung eine größere Temperaturabhängigkeit aufweisen, als die Werte der z-Richtung. Die Messkurven in x-Richtung lassen sich in zwei Bereiche einteilen: erstens in den Bereich von 20 °C bis 100 °C und zweitens in den Bereich von 100 °C bis 200 °C, wobei die Steigung der Messkurven im ersten Bereich größer ist als im zweiten. Es ist festzuhalten, dass die Sortierung der Probenserien nach ihrer Wärmeleitfähigkeit in x- und z-Richtung gleich ist, sich diese aber in den Absolutwerten unterscheiden. Die Unterschiede in den Temperaturabhängigkeiten der beiden Richtungen lassen sich mit der elektrischen Leitfähigkeit erklären. Die Gl. 2.2.6 gibt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeiten und der Wärmeleitfähigkeit wieder. Da die elektrische Leitfähigkeit in x-Richtung eine große Temperaturabhängigkeit zeigt, (s. Abb. 3.3.4), ist dieser Umstand auch bei der thermischen Leitfähigkeit gegeben. Betrachtet man die elektrische Leitfähigkeit für die entsprechenden Proben, fällt auf, dass die Probe mit 12 mol% Antimon in x-Richtung, neben der geringsten elektrischen Leitfähigkeiten, auch die geringsten Wärmeleitfähigkeiten aufweist (entsprechend Gl. 2.2.6). Dieser Umstand ist auch für die z-Richtung zu beobachten. Der Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit zeigt auch einen Unterschied zwischen x- und z-Richtung bei der Probe mit 20 mol% Antimon, was auf

den phononischen Anteil an der Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen ist. In Gl. 2.2.8 ist zu sehen, dass viele Faktoren für den phononischen Transport von Relevanz sind. Eine separate Berechnung des elektronischen bzw. phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit wurde hier nicht durchgeführt, da die Literatur lediglich Lorentz-Zahlen für Bismut-Antimon-Nanoschichten bereitstellt, mit der sich unrealistische Werte für die einzelnen Komponenten der Wärmeleitfähigkeit ergeben.

### 3.3.4. Thermoelektrische Gütezahl $ZT$

In der folgenden Abb. 3.3.12 ist die thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  in  $x$ - und  $z$ -Richtung gegen die Temperatur dargestellt. Die  $ZT$ -Werte dieser Proben sind aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit nach Gl. 2.1.4 berechnet. Dies war jedoch nicht für tiefe Temperaturen möglich, da die thermische Diffusivität nur ab Raumtemperatur aufwärts gemessen werden konnte.

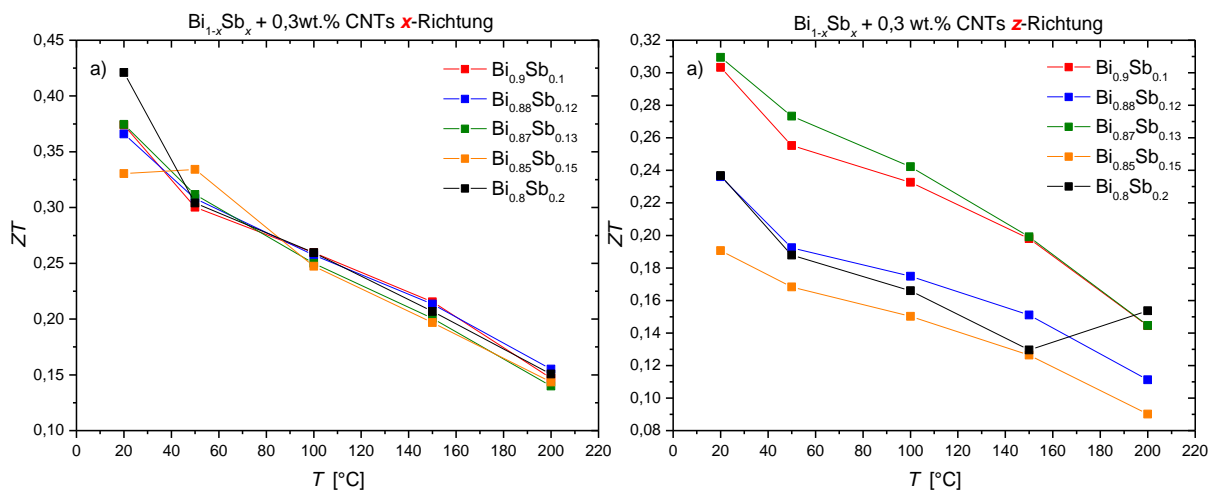


Abb. 3.3.12. Thermoelektrische Gütezahl der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in  $x$ -Richtung b) in  $z$ -Richtung.

Es ist zu beobachten, dass die  $ZT$ -Werte in beiden Richtungen einen ähnlichen Verlauf haben und mit zunehmender Temperatur sinken. Dies ist das Resultat der hohen Wärmeleitfähigkeiten, der betraglich niedrigen Seebeck-Koeffizienten, sowie der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Beim Vergleich der beiden Richtungen fällt auf, dass die Werte in  $x$ -Richtung eine größere Temperaturabhängigkeit zeigen als die Werte in  $z$ -Richtung, die Werte also mit zunehmender Temperatur stärker abnehmen. Dieses Verhalten wird durch die zugehörigen elektrischen Leitfähigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten bestimmt. Das Weiteren zeigt sich für die  $ZT$ -Werte in  $x$ -Richtung keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung, nur bei RT weichen die Proben mit 15 und 20 mol% Antimon etwas ab, während sich die Werte der  $z$ -Richtung bedeutend differenzieren. Der Grund dafür sind die Werte der elektrischen und Wärmeleitfähigkeiten und ihre charakteristischen geringen

Temperaturabhängigkeiten. Es ist zu attestieren, dass die Werte in  $x$ -Richtung durchgängig höhere  $ZT$ -Werte aufweisen als in  $z$ -Richtung.

### 3.4. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit 0,3 wt.% Aktivkohle

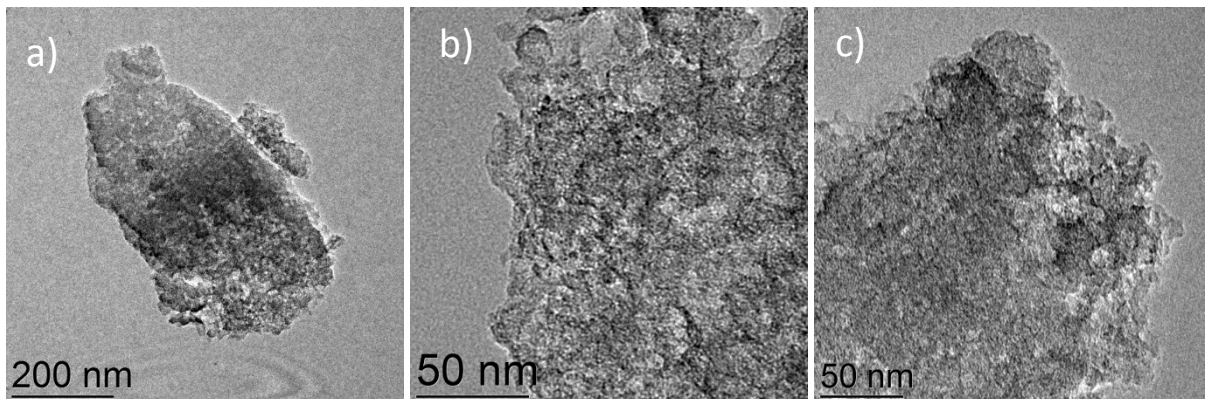


Abb. 3.4.1. TEM-Aufnahmen der verwendeten AC

In der Abb. 3.4.1 sind die TEM-Aufnahmen der in dieser Arbeit benutzten Aktivkohlepartikel abgebildet. Zu sehen sind sehr große, unregelmäßige Agglomerate von mehreren 100 nm Größe. Besonders anhand der Aufnahme 3.4.1 b) lässt sich beobachten, dass das Material einen schichtartigen Aufbau aufweist, wobei sich die Anzahl der Schichten, erkennbar an den variierenden Helligkeiten der Aufnahme, innerhalb der Probe unterscheidet.

Die Abbildung 3.4.2 zeigt REM-Aufnahmen in der x-y-Ebene von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Presslingen mit 0,3 wt.% AC-Inklusionen in unterschiedlichen Auflösungen, um Erkenntnisse über die morphologischen Charakteristika der gepressten AC, sowie die Wechselwirkung zwischen Inklusion- und Matrixmaterial ableiten zu können. In der Abb. 3.4.2 a) und b) ist zu erkennen, dass sich die AC in einzelne Schichten separiert und damit der graphenartigen Ausgangsstruktur ähnelt. Die gute Kompaktierbarkeit der AC wird dabei v.a. an den Abb. 3.4.2 c) und d) durch die Absenz von Hohlräumen deutlich, die bei den CNTs-Agglomeraten vermehrt zu beobachten waren (s. Abb. 3.3.4). Gut erkennen lassen diese Abbildungen auch die Präsenz der einzelnen Schichten, die in kompaktierter Form alle direkt übereinander liegen und ein durchgängiges Agglomerat bilden. Die Abb. 3.4.2 f) vermittelt schließlich einen Überblick der Probenoberfläche und verdeutlicht die inselartige Verteilung der Inklusionsmaterialeinschlüsse. Insgesamt unterstützt die Auswertung der REM-Aufnahmen die Erkenntnis, dass der Übergang zwischen Matrixmaterial und AC mit weniger mikrostrukturellen Defekten behaftet ist, als im Falle der CNTs-Inklusionen.



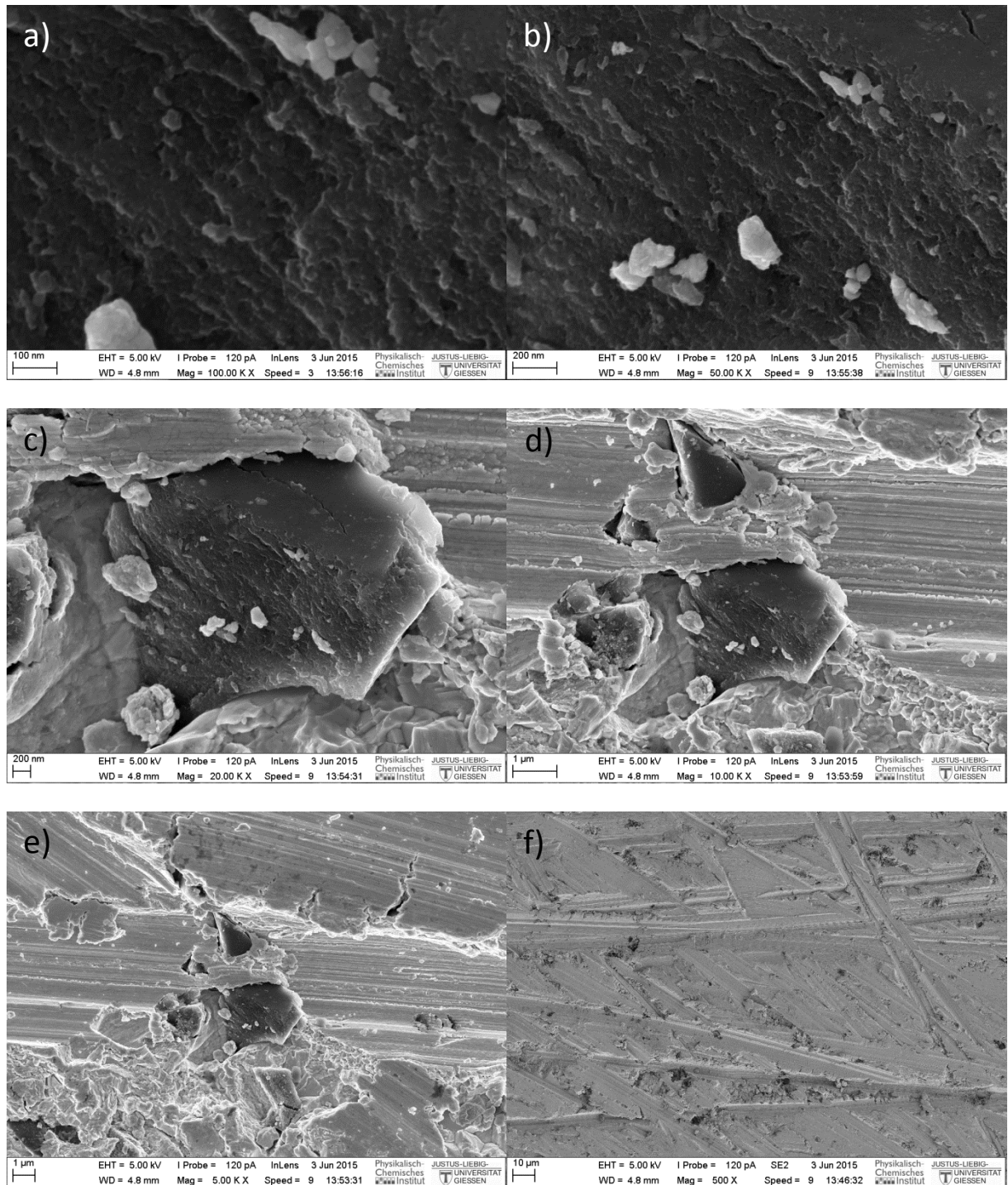


Abb. 3.4.2. REM-Aufnahmen der Oberfläche (x-y Ebene) der  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  + 0,3 wt.% AC-Presslinge mit verschiedenen Auflösungen.

### 3.4.1. Elektrische Leitfähigkeit

In diesem Abschnitt wird die elektrische Leitfähigkeit der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  diskutiert, die in Abb. 3.4.3 für die x- und z-Richtung dargestellt ist.

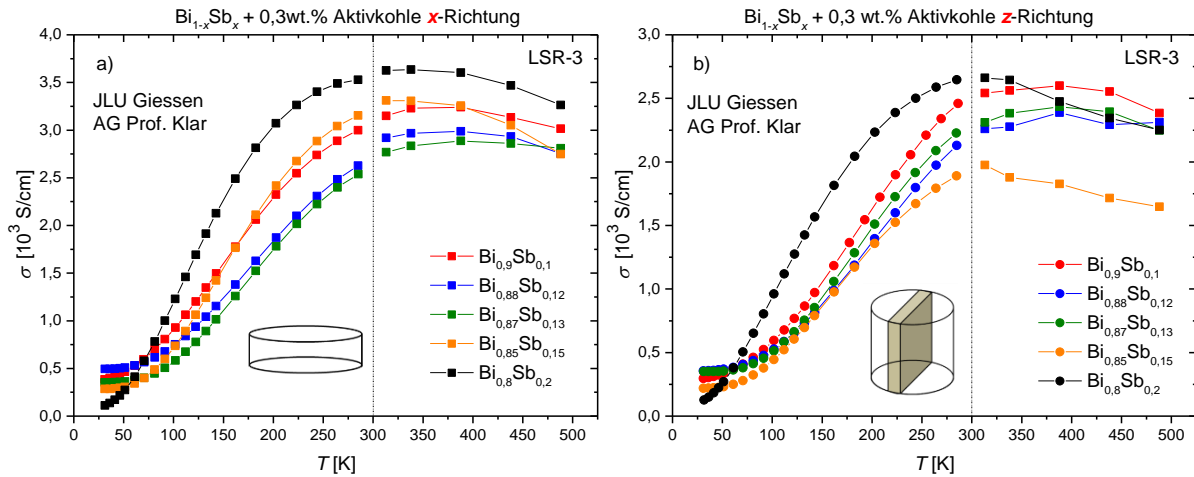


Abb. 3.4.3. Elektrische Leitfähigkeiten der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in x-Richtung b) in z-Richtung.

Die elektrischen Leitfähigkeiten wurden analog zu den Messungen der CNTs-haltigen Proben bestimmt. (s. Abschnitt 7.2.1). Es wird deutlich, dass bei allen Proben die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur bis zur RT zunimmt. Dies war für die halbleitenden Proben auch zu erwarten, da mit zunehmender thermischer Energie mehr Ladungsträger angeregt werden. Wie auch schon bei den CNTs-haltigen Proben steigen die Werte bis RT und durchlaufen ein breites Maximum und nehmen anschließend wieder ab. Die Ursache hierfür ist dabei die Gleiche wie im Falle der CNTs-haltigen Proben (s. Abschnitt 3.3.1); die hohe phononische Aktivität reduziert dabei die Mobilität der Ladungsträger in einem stärkeren Maße, als die Dichte der Träger durch die erhöhte thermische Anregung zunimmt. Die elektrische Leitfähigkeit in diesem Temperaturregime wird hauptsächlich über die Beweglichkeit bestimmt. Im Vergleich der x-Richtung mit der z-Richtung dieser Probenserie mit 0,3 wt.% AC wird deutlich, dass bei tiefen Temperaturen, also bei 30 K, die Werte für die elektrische Leitfähigkeit in beiden Richtungen annähernd gleich sind. Mit zunehmenden Temperaturen jedoch steigen diese Werte für x-Richtung steiler an als für die z-Richtung. Die Probe mit 20 mol% Antimon unterscheidet sich im Verhalten von den anderen Proben. Sie hat in beiden Richtungen bei 30 K die niedrigste elektrische Leitfähigkeit (x-Richtung: 110 S/cm, z-Richtung: 120 S/cm) und als Resultat der geringen Bandlücke bei RT in beiden Richtungen die höchste elektrische Leitfähigkeit (x-Richtung 3600 S/cm, z-Richtung 2700 S/cm) der Probenserie. Die Bandlücke liegt bis zu 15 mol% Sb als direkte Lücke vor, während sie bei Legierungsgraden über 15 mol% Sb zu einer kleinen indirekten Bandlücke wird. Trotz der Präsenz dieser kleinen Bandlücke können bei tiefsten Temperaturen nur geringe Leitfähigkeiten beobachtet werden, die möglicherweise die Folge eines geringen mittleren Impulses der Phononen bei diesen Temperaturen sein könnten, die nicht zur

Überwindung der  $k$ -Differenz des indirekten Übergangs ausreichen. Bei tiefen Temperaturen zeigt die 20mol%ige Probe ein auffälliges Verhalten der Hall-Konstanten (Abb. 3.4.4), welches mit den bipolaren Effekten in diesem Temperaturregime korrespondiert.

Bei allen anderen Proben ist auffällig, dass sie von 30 K bis 50 K sehr schwache Temperaturabhängigkeit zeigen, die erst ab 50 K, also im Bereich des Übergangs von extrinsischer zu bipolarer Leitung, deutlich ansteigt. Alle Proben bis auf die Proben mit 15 mol% Antimon haben dieselbe Sortierung ihrer Werte in  $x$ - und  $z$ -Richtung. Die Werte für die Proben 15 und 20 mol% Antimon in  $z$ -Richtung nehmen ab RT sehr stark ab. Insgesamt betrachtet sind die elektrischen Leitfähigkeiten in  $x$ -Richtung größer als in  $z$ -Richtung. Auch an dieser Stelle soll auf die zuvor diskutierten Ursachen dieser Beobachtung hingewiesen werden, die schon bei den CNTs-haltigen Proben zu einer Anisotropie führte und im Wesentlichen auf Dichteunterschiede sowie auf die Mikrostrukturellen Gegebenheiten zurückzuführen ist (s. Abschnitt 3.3.1).

Tabelle 3.4.1: Dichte der einzelnen AC-haltigen Proben in Zylinder- und Tablettenform

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$				
	Zylinder ( $z$ -Richtung)		Tablette ( $x$ -Richtung)	
	$\text{g/cm}^3$	%	$\text{g/cm}^3$	%
$x = 0,1$	8,93	94	9,07	95
$x = 0,12$	8,53	90	8,85	93
$x = 0,13$	8,85	94	8,99	95
$x = 0,15$	8,74	93	8,96	95
$x = 0,2$	8,54	92	8,79	95

In Abb. 3.4.4 sind die Hall-Konzentrationen gegen die Temperatur bei hohem Magnetfeld aufgetragen. Auch hier wurde wie in Abschnitt 3.3.1 aus den gemessenen Hall-Koeffizienten die Ladungsträgerkonzentration berechnet.

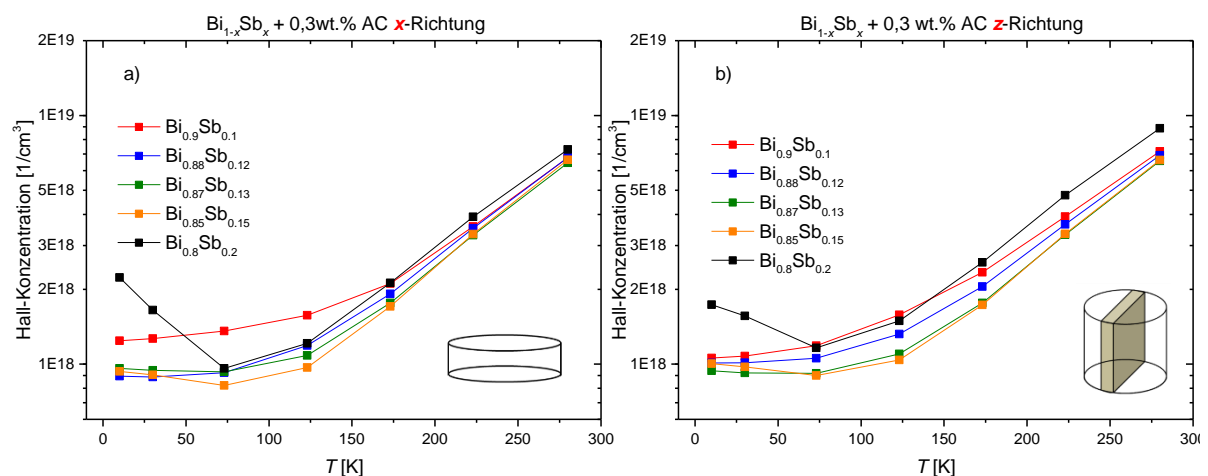


Abb. 3.4.4. Hall-Konzentrationen der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in  $x$ -Richtung b) in  $z$ -Richtung.

Die Temperaturabhängigkeit der Hall-Konzentration ist in beiden Richtungen sehr ähnlich, da in der Regel die Werte beider Richtungen mit zunehmender Temperatur steigen. Die Proben mit 15 und 20 mol% Antimon unterscheiden sich bei tiefen Temperaturen in beiden Messrichtungen von den anderen Proben durch ihre stärker ausgeprägte Bipolarität. In x-Richtung nehmen die Werte der Hall-Konzentration für die Probe mit 20 mol% Antimon bis 73 K stark ab und erreichen ihr Minimum. Danach steigen die Werte bis zur RT stetig an und erstrecken sich über einen weiten Bereich (sie steigen dabei im Mittel von  $2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei 30 K auf  $8,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei 280 K). Bei RT hat diese Probe den höchsten Wert für die Hall-Konzentration in dieser Serie, weshalb sie auch die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten hat; dies gilt für beide Richtungen. Das anfängliche Abfallen der Hall-Konzentration bei niedrigen Temperaturen dieser Probe kann durch die Hall-Koeffizienten erklärt werden (s. Abb. 9.6/9.7), die eine Verschiebung der Messkurven für 10 K und 30 K in Richtung betragslich kleinerer Hall-Koeffizienten erkennen lassen. Ursächlich können eventuell vorhandene *p*-leitende Störstellen sein, die Löcher im Valenzband erzeugen und die Hall-Koeffizienten in Richtung positiver Werte und folglich kleineren Absolutwerten verschieben. Die Probe mit 15 mol% Antimon zeigt ein ähnliches Verhalten, mit der Ausnahme, dass die Abnahme der Werte bis 73 K nicht so stark ausfällt, wie bei der Probe mit 20 mol% Antimon. Infolge zunehmender Temperatur und der Anregung der Ladungsträger zeigt sich ab 73 K für alle Proben in beiden Richtungen ein mit der Temperatur durchgängig ansteigender Verlauf der Hall-Konzentration. Bei 280 K sind die Werte für die Hall-Konzentration für diese Proben in x- und z-Richtung ziemlich ähnlich. Insgesamt liegen die Werte aller Proben in x- und z-Richtung zwischen  $6,7 \cdot 10^{18}$  und  $8,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und somit liegen diese unter den Werten der  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Proben ohne Inklusionsmaterial.[12, 28]

Die Abb. 3.4.5 zeigt die Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit der Temperatur in beiden Richtungen. Diese Werte wurden, analog zur Bestimmung der Hall-Konzentration, für hohe Magnetfelder ermittelt und sind darüber hinaus durch die Verknüpfung mit der fehleranfälligen Hall-Konstanten (die nur eine Ladungsträgerart annimmt) insbesondere bei tiefen Temperaturen numerische Richtwerte. Ähnlich wie bei der Hall-Konzentration kann nur für die Bereiche des unipolaren Modus von einer gewissen Verlässlichkeit der Werte ausgegangen werden (s. Abschnitt 3.3.1).

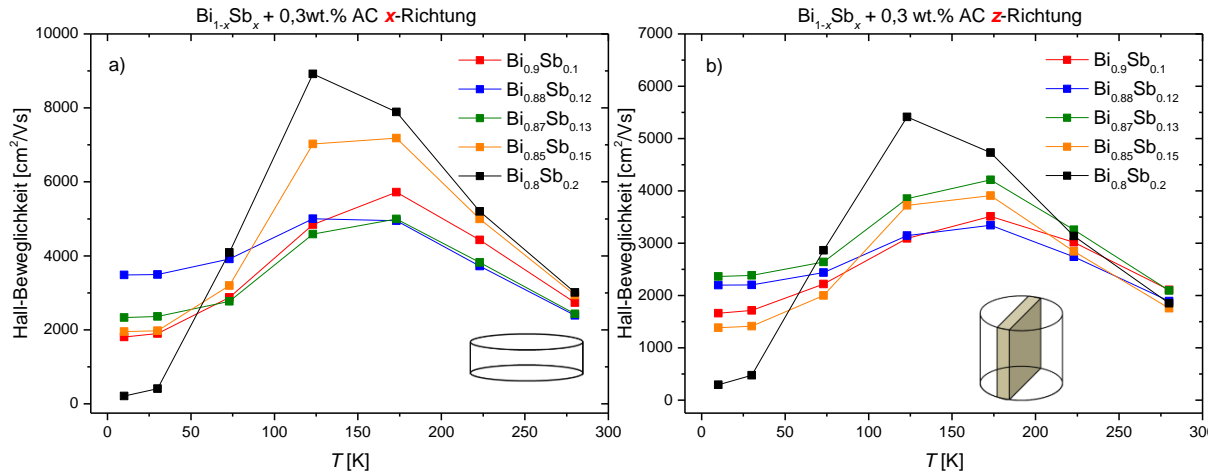


Abb. 3.4.5. Hall-Beweglichkeit der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in x-Richtung b) in z-Richtung.

Die in der Messung zutage tretende Anisotropie der Mikrostruktur, die, projiziert auf die Ladungsträgerbeweglichkeit, die anisotropen Effekte der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen ausdrückt, war in ähnlicher Stärke auch schon bei den CNTs-haltigen Proben zu beobachten (s. Abschnitt 3.3.1; vergl. Abb. 3.3.6). Daher sind die auftretenden Anisotropieeffekte durch die Inklusion der Gastmaterialien verursacht, da es bei polykristallinem Matrixmaterial zu keinen anisotropen Effekten kommt [86 - 89]. Die Raumtemperaturwerte der Hall-Beweglichkeit der inklusionsfreien nanostrukturierten Matrixmaterialien liegen bei 1000 bis 1200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  und damit weit unter den hier diskutierten Werten.[12, 28]

Über den gesamten Temperaturbereich von 10 K bis 280 K kommt es zu zahlreichen Überschneidungen zwischen den Kurven, so dass eine Klassifizierung der Legierungszusammensetzungen hinsichtlich ihrer Mobilitäten nicht möglich ist. Die Kurven zeigen alle den glockenartigen Verlauf wie die CNTs-haltigen Proben, der bestimmt wird durch die Streuung an Störstellen bei tiefen Temperaturen und die Streuung am Kristallgitter bei hohen Temperaturen. Das Maximum wird hier ebenfalls im Bereich von 123 K bis 173 K erreicht. Durch das Auftreten der bipolaren Effekte besonders bei den stark antimonhaltigen Proben (15 und 20 mol%) sind die entsprechenden Werte der Beweglichkeit verfälscht und fallen für tiefe Temperaturen dementsprechend unrealistisch gering aus. Für Werte höherer Temperaturen gilt diese Einschränkung nicht und die Werte können als ausreichend realistisch eingestuft werden. Die höchsten Werte erreicht die Probe mit 20 mol% Antimon mit nahezu 9000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  in x-Richtung bzw. mit ca. 5500  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  in z-Richtung bei 123 K, wobei auch die Mobilitäten, mit Ausnahme der 13 mol%igen Probe, in x-Richtung im Mittel fast doppelt so groß sind wie in z-Richtung.

Abb. 3.4.6 zeigt die Hall-Konzentration und Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit des Antimongehalts bei 280 K.



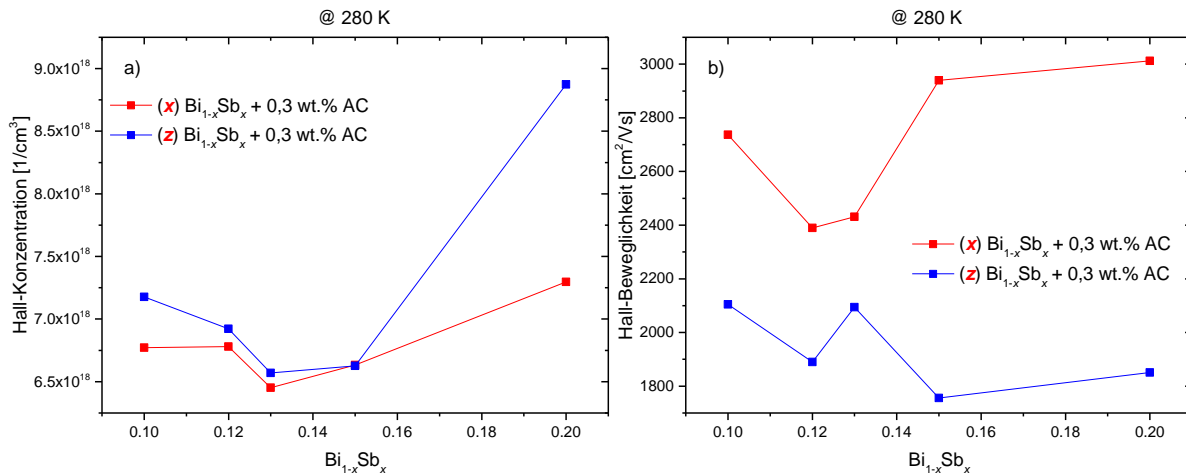


Abb. 3.4.6. Hall-Konzentration (a) und –beweglichkeit (b) der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen die Legierungszusammensetzung bei 280 K.

Der Verlauf der Hall-Konzentration in beiden Richtungen ist direkt korrelierbar mit der Bandstruktur des Matrixmaterials (s. Abb. 2.4.2). Dort wo die größte Bandlücke liegt, also im Bereich von 13 bis 17 mol% Antimon [98, 99] liegen auch die geringsten Werte der Hall-Konzentration. Es ist auffällig, dass sich die Werte der Hall-Konzentration zwischen beiden Richtungen kaum unterscheiden, mit Ausnahme der Probe mit 20 mol% Antimon. Da aber die elektrische Leitfähigkeit in x-Richtung durchgängig höher als in z-Richtung ist, (vergl. Abb. 3.4.3) muss die Mobilität der Ladungsträger diesen Unterschied ausmachen.

Die Abb. 3.4.6 b) zeigt die Hall-Beweglichkeit gegen den Antimongehalt bei 280 K aufgetragen. Hier fällt der große Unterschied zwischen beiden Richtungen sehr deutlich auf und ist der Grund, warum sich die elektrischen Leitfähigkeiten beider Richtungen deutlich abheben. Die bessere elektrische Leitfähigkeit der x-Richtung ist dabei das Resultat der höheren Hall-Beweglichkeit dieser Richtung die aus den präparationsbedingten mikrostrukturellen Unterschieden hervorgeht. Auch bei diesen Proben kommt es in z-Richtung zur Ausbildung einer „W“-Form der Messkurve - eine Form die auch bei den Proben ohne Inklusionsmaterial sowie bei den Proben mit CNTs bereits beobachtet wurde bzw. schon bei der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{BiSb}$  mit inkludierten Bismutnanoröhren beschrieben wurde.[12, 13] Die Ursache dieser Messkurvenform wird in Abschnitt 3.6. näher erklärt.

In Abb. 3.4.7 sind die thermischen Bandlücken der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  in x- und z-Richtung sowie des Matrixmaterials dargestellt, welche aus der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bestimmt wurden.

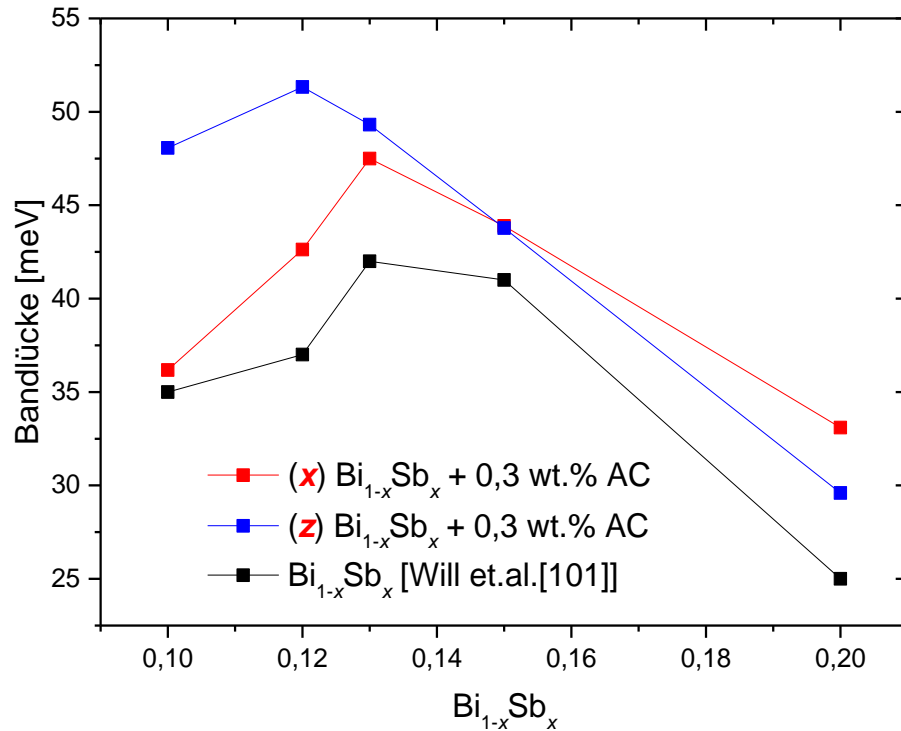


Abb. 3.4.7. Die thermischen Bandlücken der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  in x- und z-Richtung aufgetragen gegen den Antimongehalt.

Es wird deutlich, dass alle drei Kurven dieselbe Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung haben und etwa denselben Verlauf zeigen. Das Maximum in x-Richtung hat die Probe mit 12 mol% Antimon mit 52 meV, in z-Richtung ist es die Probe mit 13 mol% Antimon, welche mit 47 meV die maximale thermischen Bandlücke aller Proben aufweist. Die Werte fallen generell etwas geringer aus, als die entsprechenden Vergleichswerte der CNTs-haltigen Proben, woraus abzuleiten ist, dass die Effekte der partikelgrößenstabilisierenden Wirkung im Falle einer AC-Zugabe geringer ausfallen, die entsprechenden Nanoeffekte also stärker abgemildert werden. Dennoch kann eine nachhaltige Verbesserung im Vergleich zum inklusionsfreien Material attestiert werden, deren Ursache ähnlich gelagert ist wie bei den CNTs-haltigen Proben (s. Abb. 3.3.8).

### 3.4.2. Seebeck-Koeffizient

In der Abb. 3.4.8 sind die Seebeck-Koeffizienten der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  in x- und z-Richtung gegen die Temperatur aufgetragen. Die Seebeck-Koeffizienten wurden analog zu den Messungen der CNTs-haltigen Proben bestimmt (s. Abschnitt 3.3.2).

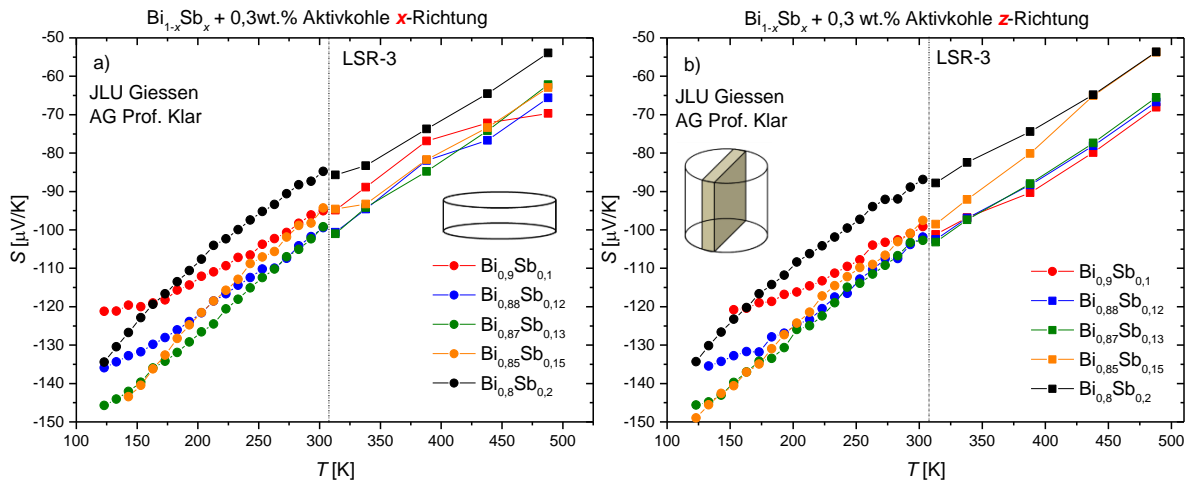


Abb. 3.4.8. Seebeck-Koeffizienten der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in  $x$ -Richtung b) in  $z$ -Richtung.

Die Seebeck-Koeffizienten aller Proben in  $x$ - und  $z$ -Richtung sind negativ. Diese Eigenschaft resultiert aus dem  $n$ -leitenden Charakter der Proben (siehe Hall-Koeffizient Abb. 9.6/9.7). Die Temperaturabhängigkeiten der Kurven in  $x$ - und  $z$ -Richtung sind nahezu identisch und der Verlauf ist in beiden Richtungen qualitativ und quantitativ gut vergleichbar. In beiden Richtungen haben die Proben bei der geringsten gemessenen Temperatur die betragsmäßig höchsten Werte für den Seebeck-Koeffizienten. Die Proben mit den kleinsten Bandlücken zeigen auch die betragsmäßig kleinsten Werte für Seebeck-Koeffizienten (20 mol% Antimon). Anders als bei der Auftragung der CNTs-haltigen Proben ist das Maximum nicht innerhalb der Auftragung lokalisiert, sondern liegt unter 100 K und damit ausserhalb der hier realisierten Messtemperaturen. Wie anhand der Ladungsträgerdichte erörtert (s. Abb. 3.4.4) stellt sich der Einfluss der Minoritätsladungsträger bei tiefen Temperaturen als schwach bzw. im Falle der AC als noch schwächer dar, als dies für die CNTs-haltigen Proben zu beobachten ist. Demzufolge ist der maximale Seebeck-Koeffizient außerhalb des gemessenen Temperaturbereichs zu erwarten.

Aus der Berechnung der relativen Bandpositionen der verschiedenen Bänder in Kapitel 3.6 geht hervor, dass die Entartung der  $L_\sigma$ - und  $H$ -Bänder die etwa bei 15 mol% Antimon stattfindet, zur Ausbildung einer indirekten Bandlücke führt, die für die hier untersuchten Proben besonders hohen Antimonanteils (15 und 20 mol% Sb) relevant wird. Wie beschrieben, weisen diese Proben einen steileren Verlauf des Seebeck-Koeffizienten bzw. der elektrischen Leitfähigkeit, sowie bei niedrigen Temperaturen betragsmäßig höhere Seebeck-Koeffizienten, auf. Mit steigender Temperatur werden mehr Ladungsträger angeregt, wodurch die Ladungsträgerkonzentration unter diesen Bedingungen steigt und als Resultat die elektrische Leitfähigkeit zunimmt und der Seebeck-Koeffizient im Betrag kleiner wird. Es kann jedoch sein, dass der Anstieg der Trägerdichte stärker verläuft, als dies mit der wahren Bandlücke nachzuvollziehen ist. Die Ursache hierfür kann in der Tatsache liegen, dass die Anregung der Ladungsträger an indirekten Übergängen nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht folgt, die Zahl der angeregten Ladungsträger also geringer ausfällt. Da bei tiefen Temperaturen (unterhalb der Debye-Temperatur, hier ca.



120 K) nur wenige Phononen mit ausreichend großem Impuls präsent sind, kann die Stärke der Anregung über die Lücke (und die Überwindung der  $k$ -Differenz) sehr gering ausfallen. Eine anschließende Erwärmung würde dann zu einem sehr starken Anstieg der Trägerdichte führen, der nicht mehr mit der wahren Bandlücke in Beziehung zu setzen ist - in der Folge würden aus dem Arrhenius-Plot zu kleine Bandlücken für die 15 bzw. 20 mol%igen Proben bestimmt werden, was mutmaßlich den starken Abfall der Werte in der Auftragung 3.4.7 bedingt.

### 3.4.3. Wärmeleitfähigkeit

In Abb. 3.4.9 sind die Wärmeleitfähigkeiten der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$ , in  $x$ - und  $z$ -Richtung gegen die Temperatur aufgetragen. Die Bestimmung der Werte erfolgte analog zu dem Vorgehen in Abschnitt 3.3.3. Die AC-haltigen Proben in Zylinderform wiesen eine Probendichte von 90 bis 94 % und die Proben in Tablettenform 93 bis 95 % der röntgenographischen Dichte auf (s. Tab. 3.4.1).

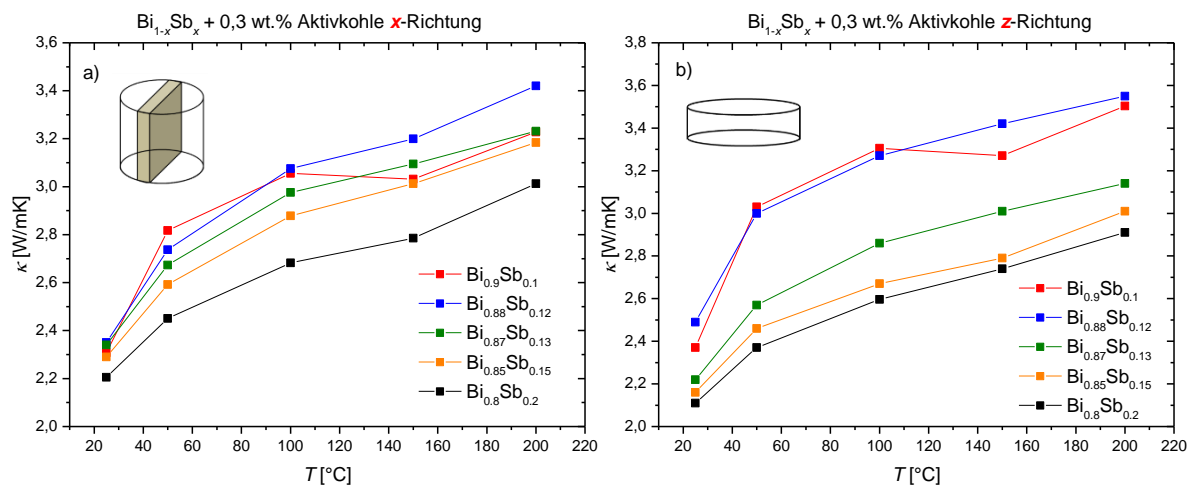


Abb. 3.4.9. Wärmeleitfähigkeit der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen die Temperatur a) in  $x$ -Richtung b) in  $z$ -Richtung.

Bei Betrachtung der Messergebnisse ist zu attestieren, dass alle hier behandelten Proben wie in Abb. 3.4.9 zu sehen, mit steigenden Temperaturen auch in ihrer Wärmeleitfähigkeit zunehmen. Die Messungen zeigen demnach, dass beide Richtungen demselben Verhalten bei steigender Temperatur folgen. Die Kurven der Proben der  $x$ -Richtung liegen dabei alle enger zusammen als die entsprechenden Kurven für die  $z$ -Richtung. Die Kurven in  $x$ -Richtung verlaufen untereinander sehr gleichartig und die Verläufe zeigen von RT bis 100 °C eine größere Temperaturabhängigkeit als von 100 bis 200 °C. Ein ähnliches Verhalten war auch bei den Proben mit 0,3 wt.% CNTs zu beobachten (s. Abb. 3.3.15). Bei der  $x$ -Richtung ist noch zu erwähnen, dass sich die Probe mit 20 mol% Antimon leicht von den restlichen Proben absetzt, was auch bei der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten war (s. Abb. 3.4.3). Die im Vergleich zu den CNTs-haltigen Proben etwas geringer ausfallenden Werte ergeben sich, in Anbetracht annähernd gleicher elektrischer Leitfähigkeiten, aus einem geringeren Anteil phononisch realisierten Wärmetransportes. Mit zunehmendem Antimongehalt und damit

wachsenden Streueignissen an Punktdefekten ist also eine Tendenz zu beobachten, die bei den CNTs nicht auszumachen war. Eine Anisotropie die bei den CNTs-haltigen Proben zu beobachten war und in Folge der richtungsabhängigen elektrischen Leitfähigkeit auftrat, ist für AC-haltige Proben nicht auszumachen. Ein mögliches Erklärungsmodell geht daher davon aus, dass die Mikrostruktur dieser Proben von einer derart weitreichenden Nanostrukturierung charakterisiert wird, dass die Texturunterschiede die Phononen nicht tangieren und Grenzflächen entlang beider Messrichtungen gleichermaßen stark streuend wirken.

### 3.4.4. Thermoelektrische Gütezahl $ZT$

In Abb. 3.4.10 wird der aus den gemessenen Werten ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ) der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  + 0,3 wt.% AC berechnete thermoelektrische Gütefaktor  $ZT$  in  $x$ - und  $z$ -Richtung gegen die Temperatur aufgetragen. Die  $ZT$ -Werte konnten nur ab RT bis 200 °C berechnet werden, weil die Messung der thermischen Diffusivität nur für diesen Temperaturbereich möglich war.

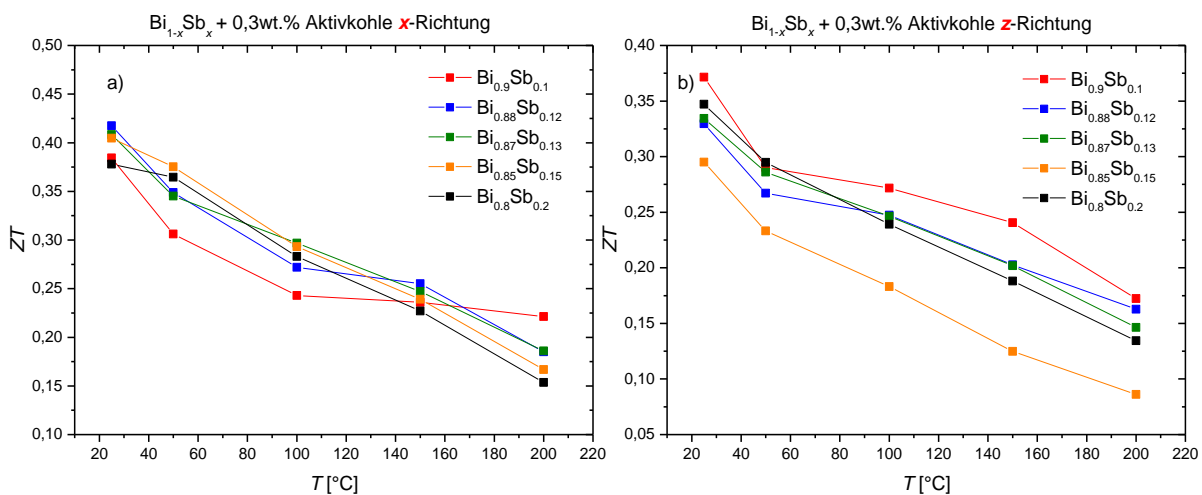


Abb. 3.4.10. Thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  + 0,3 wt.% AC aufgetragen gegen die Temperatur, a) in  $x$ -Richtung b) in  $z$ -Richtung.

Für beide Messrichtungen ist zu beobachten, dass die  $ZT$ -Werte mit zunehmenden Temperaturen abnehmen. Dies ist das Resultat aus den Einzelmessungen, da deren Ergebnisse mit zunehmender Temperatur tendenziell schlechter werden. Die größere Temperaturabhängigkeit ist in  $x$ -Richtung gegeben, wie bei den anderen bereits beschriebenen Parametern. Ab 50 °C verläuft die Abnahme nicht mehr so stark. Auffällig ist das Verhalten der Probe mit 15 mol% Antimon in dieser Richtung, die durchgängig die mit Abstand geringsten  $ZT$ -Werte aufweist. Der Grund für diesen Verlauf sind die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeits- und Seebeck-Koeffizienten Messungen die schon relativ geringe Messwerte ergaben. Es kann festgehalten werden, dass die Werte der  $x$ -Richtung durchgängig höhere  $ZT$ -Werte aufweisen als die Proben der  $z$ -Richtung.

### 3.5. Vergleich der beiden Inklusionsmaterialien CNTs und AC mit jeweils 0,3 wt.%

Da die Zielsetzung dieser Arbeit den Vergleich zwischen beiden Inklusionsmaterialien vorsieht und so zur Klärung der Frage führen soll, ob die beobachteten Effekte auf die thermoelektrischen Transporteigenschaften nur durch das Inkludieren von CNTs zustande kommen, also ausschließlich ein Resultat ihrer röhrenartigen Struktur sind oder ebenso durch poröse voluminöse kohlenstoffhaltige Materialien hervorgerufen werden können, wurde als Vergleichsmaterial Aktivkohle gewählt, da diese in ihrer Mikrostruktur (voluminös, graphenartig) den agglomerierten CNTs am nächsten kommt. Hierzu sollen die einzelnen Parameter verglichen werden die für den ZT-Wert von Relevanz sind.

Zu diesem Zweck wird anhand der Abb. 3.5.1 zuerst die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei 300 K diskutiert.

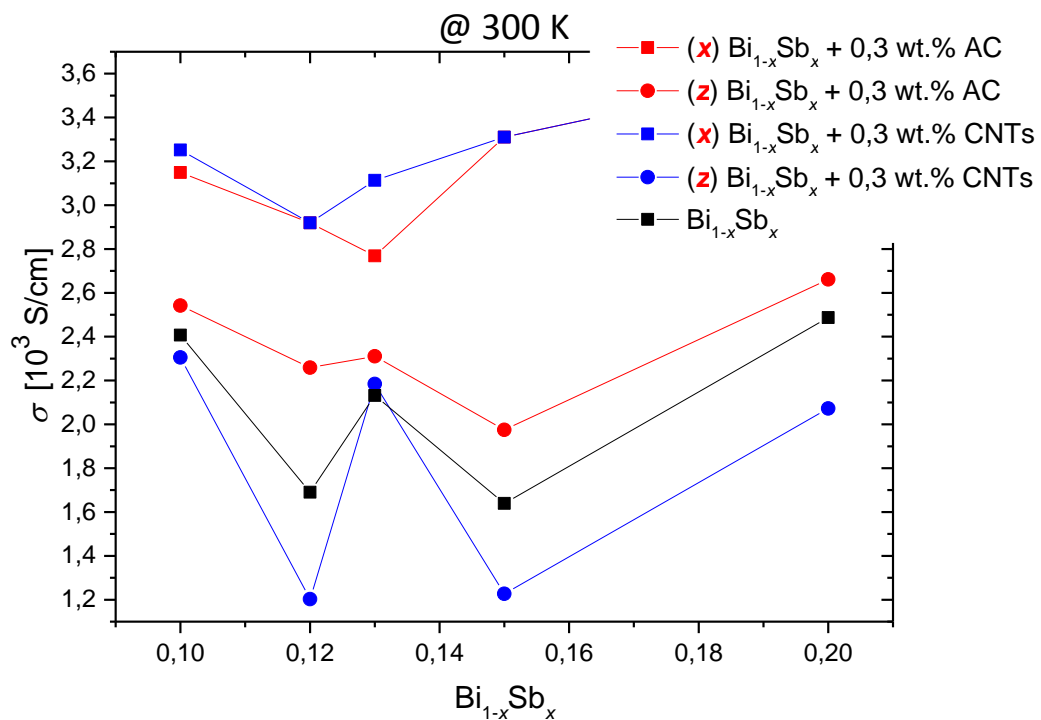


Abb. 3.5.1. Elektrische Leitfähigkeiten der Proben mit CNTs und AC als Inklusionsmaterialien, sowie der inklusionsfreien Proben in x- und z-Richtung aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K.

In Abb. 3.5.1 lassen sich zwei Gruppierungen an Kurven herausstellen, zum Einen die Kurven in x-Richtung für beide Inklusionsmaterialien und zum Anderen die Kurven in z-Richtung, zusammen mit der Kurve für die Proben ohne Inklusionsmaterial. Es ist festzuhalten, dass bei den Werten der Inklusionsmaterialien in x-Richtung nur geringe Unterschiede auftreten. Es ist demnach festzuhalten, dass die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in x-Richtung nicht direkt auf die Röhreneigenschaften der CNTs zurückzuführen ist. Die Ursache für dieses Phänomen ist folglich für Aktivkohle als auch für die Kohlenstoffnanoröhren in gleichem Maße wirksam. Beide Materialien sind kohlenstoffhaltig, voluminös und zeichnen durch eine graphenartige Struktur aus, die der Grund für die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in

x-Richtung sein kann. In vielen Veröffentlichungen wie z.B. *Y. Zhang et al.* oder *Kim et al.* [133, 135] wurde gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit durch die Inklusion von CNTs in Matrixmaterialien geringfügig abnimmt. Es gibt aber auch Veröffentlichungen wie von *N. Farahi et al.* die zeigen [173], dass durch die Zugabe von CNTs in  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,877}\text{Ge}_{0,1}\text{Bi}_{0,023}$  die elektrische Leitfähigkeit gesteigert werden konnte. Die Publikationen zeigen die verschieden gearteten Effekte der kohlenstoffhaltigen Inklusion auf die elektrischen Leitfähigkeiten und lassen ein komplexes Wechselspiel vieler Faktoren vermuten, die keine generelle Aussage über die Wirkung von CNTs auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Matrixmaterials zulassen. Die Abnahme etwa die *Kim et al.* in ihrer Arbeit beobachten, ist auf die Verwendung mit Sauerstoff funktionalisierter CNTs zurückzuführen, die durch die Ausbildung amorpher Grenzflächen den elektrischen und den Wärmetransport reduzieren. Folglich ist die Wahl der Herstellungsmethode und die damit einhergehende strukturelle Behandlung der CNTs bzw. AC von enormer Tragweite. In der vorliegenden Arbeit wurden durch die Zugabe kohlenstoffhaltiger Inklusionen die betraglichen Seebeck-Koeffizienten aller Proben tendenziell vergrößert, während auch die elektrische Leitfähigkeit eine Zunahme für alle Proben erkennen ließ. Eine mögliche Erklärung liegt in der kohlenstoffhaltigen Natur beider Inklusionsmaterialien, die, trotz einer tendenziell inhomogeneren Verteilung im Falle der CNTs gegenüber der AC, einen ähnlichen Effekt zeitigen. Denkbar wäre, dass es im Zuge des Mörserns der Inklusionsmaterialien zusammen mit dem Matrixmaterial (infolge der großen auftretenden Kräfte) zu einem partiellen Abrieb von graphenartigen Partikeln von der Röhren- bzw. Partikeloberfläche kommen kann. Bei den weiteren Verarbeitungsschritten könnte der feine kohlenstoffhaltige Abrieb homogen über große Flächen der Probenpartikel verteilt werden, bis er schließlich einen umhüllenden Film ausbildet, der den Transport der Ladungsträger beschleunigt und damit schließlich bessere Leitereigenschaften des Materials nach sich zieht. Gilt die Annahme des sich verteilenden Abriebs als realistisch, was durch zukünftige Untersuchungen zu validieren sein wird, ist davon auszugehen, dass die verwendeten Mengen reduziert werden können, da die REM-Aufnahmen viele agglomerierte Einschlüsse erkennen ließen, die folglich nicht durch Mörsern im Material verteilt wurden.

Die zweite Gruppe von Graphen (z-Richtung) in dieser Graphik zeichnet sich dadurch aus, dass sie erstens niedrigere elektrische Leitfähigkeiten als die erste Gruppe hat und zweitens alle drei Kurven den typischen „W“-Verlauf, jedoch in unterschiedlicher Ausprägung, aufweisen, wobei Messkurven der Proben mit 0,3 wt.% CNTs in z-Richtung am ehesten der „W“-Form entsprechen. Das Zustandekommen dieser „W“-Form ist der Wechselwirkung der Bänder in Abhängigkeit vom Antimongehalt geschuldet und wird in Abschnitt 3.6. genauer beleuchtet. Die Proben dieser Gruppe haben bei 13 mol% Antimon sehr ähnliche Werte, heben sich aber bei den restlichen Legierungszusammensetzungen stark voneinander ab.

Der Seebeck-Koeffizient, der in der folgenden Abb. 3.5.2 gegen den Antimongehalt aufgetragen ist, soll ebenfalls vor dem Hintergrund des Einflusses der Mikrostruktur des Komposits untersucht werden.

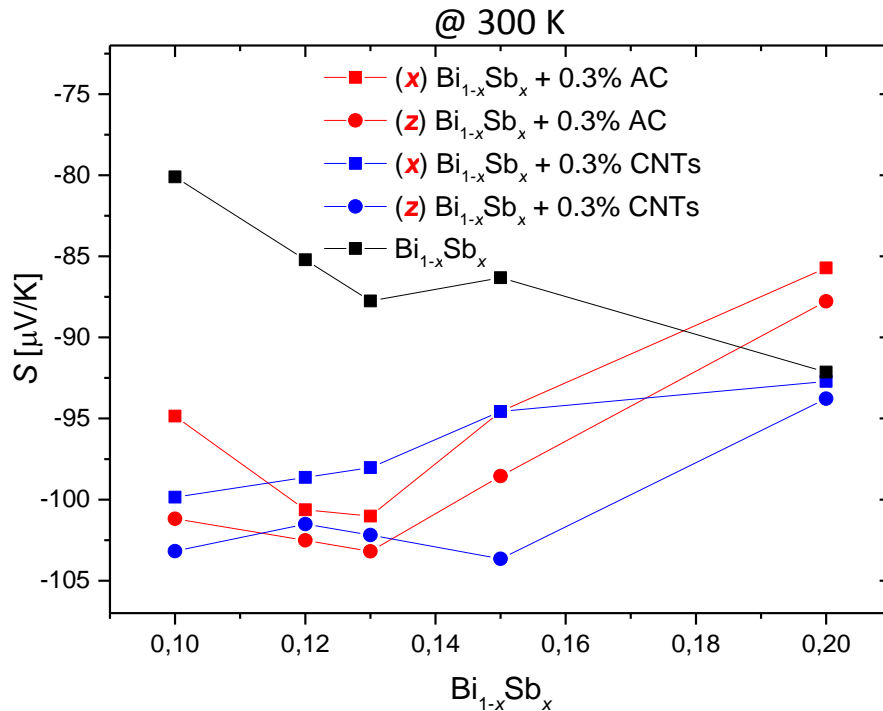


Abb. 3.5.2. Seebeck-Koeffizienten der Proben mit CNTs und AC als Inklusionsmaterialien, sowie der inklusionsfreien Proben in x- und z-Richtung aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K.

Die Messwerte der Seebeck-Koeffizienten beider Richtungen lassen keine starke Anisotropie erkennen, die den Bereich eines potentiellen Messfehlers überschreiten würde. Die Unterschiede zwischen x- und z-Richtung können auf Dichtedifferenzen zwischen Tablette und Zylinder zurückgeführt werden. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die hier untersuchten Inklusionen den Seebeck-Koeffizienten positiv beeinflussen, sich dabei aber nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden verwendeten Materialien zeigt. Es fällt auf, dass der Seebeck-Koeffizient, anders als die übrigen Parameter eine markante Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung erkennen lässt, die sich für die einzelnen Inklusionsmaterialien unterschiedlich auswirkt. Die Verteilung des graphenartigen Abriebs könnte je nach Legierungsgrad unterschiedlich geartete Einflüsse auf z.B. den Temperprozess ausüben bzw. die Affinität der Grenzflächen gegenüber der Ablagerung des Abriebs könnte sich analog zu veränderten Antimongehalten ebenfalls verändern.

Weiterhin ist ein hohes Maß an Übereinstimmung zwischen der Lage der maximalen Bandlücken der Proben mit der Lage der maximalen Seebeck-Koeffizienten (zwischen 13 und 15 mol% (s. Abb.2.4.2/Abb. 2.4.3)) zu attestieren. Die erzielte Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten des Komposits gegenüber dem reinen Matrixmaterial wird hierbei möglicherweise durch eine Abnahme der Trägerdichte infolge der vergrößerten Bandlücke oder das Filtern niedrigerenergetischer Elektronen erreicht. Dieser Vorgang ist in Abb. 3.5.3 schematisch dargestellt und bedingt die Zunahme der Ladungsträgermobilität einerseits, sowie die hier relevante Abnahme der Ladungsträgerkonzentration andererseits, die die Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zum reinen Material bedingt. Durch das Filtern der Elektronen sinkt die Häufigkeit von Elektron-Elektron-Streuprozessen und was im Ergebnis die Zunahme der Mobilität bedingt. Dieser Vorgang wurde für Transportprozesse in

Kompositmaterialien vermutet, die demzufolge Grenzphasen ausbilden, die durch eine definierte Energiebarriere getrennt sind, die nur hoch- und mittlere energetische Elektronen überwinden können.[81] Da die Textur der Komposite bei den anderen thermoelektrischen Parametern keine Legierungsabhängigkeit vorweist, bleibt zu vermuten, dass die Höhe der durch die Einbringung von Kohlenstoffatomen im Bereich der Korngrenzen erzeugten Energiebarriere eine Variable des Legierungsgrades ist.

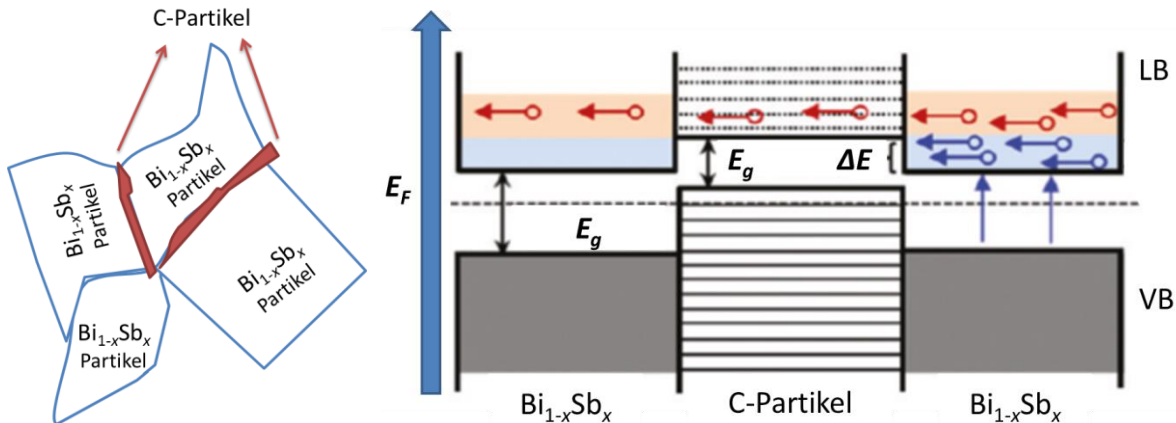


Abb. 3.5.3. links) Schematische Darstellung der Ablagerung graphenartigen Abriebs zwischen den Korngrenzen des Matrixmaterials und rechts) des Elektronenfilterns. Heteroübergang zwischen Matrix- und Inklusionsmaterial an dem niedrigerenergetische Elektronen (blaue Pfeile) abgehalten werden, während hochenergetische Elektronen (rote Pfeile) den Übergang passieren, mit  $E_g$  als Bandlücke,  $\Delta E$  als Energieversatz,  $E_F$ -Fermienergie. Geändert nach [81].

Nach dem Seebeck-Koeffizienten sollen nun die Wärmeleitfähigkeiten der Proben mit verschiedenen Inklusionsmaterialien miteinander verglichen werden.

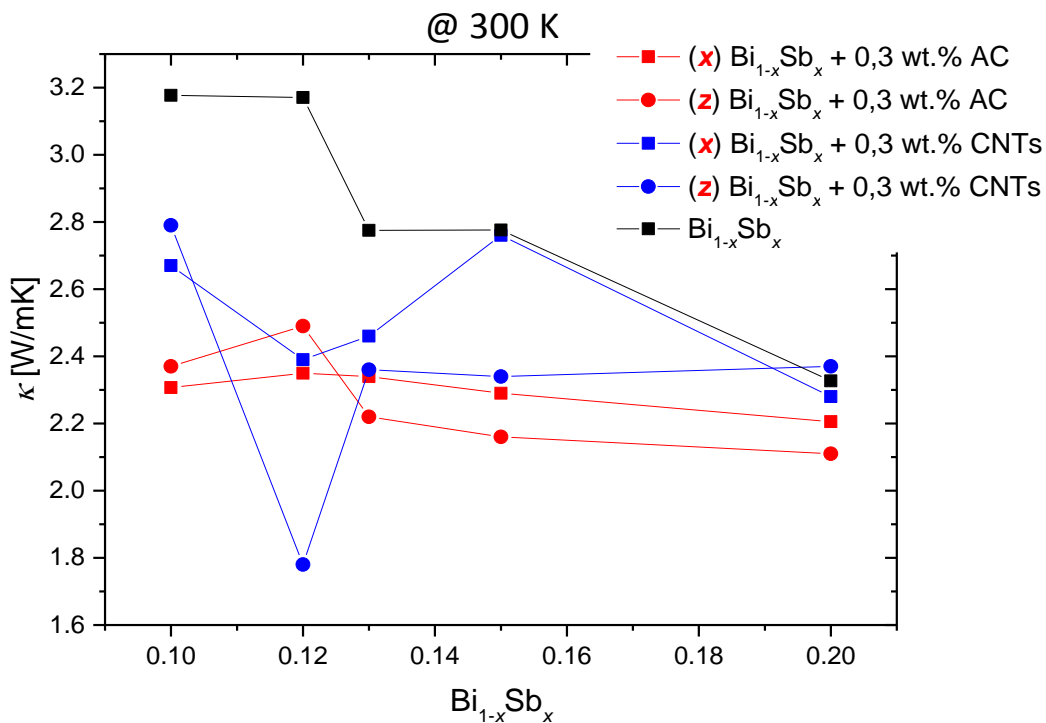


Abb. 3.5.4. Wärmeleitfähigkeit der Proben mit CNTs und AC als Inklusionsmaterialien, sowie der inklusionsfreien Proben in x- und z-Richtung aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K.

Die Werte der Wärmeleitfähigkeit lassen sich schwer nur auf die elektronische Bandstruktur bzw. elektrische Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit eines Materials zurückführen (s. Abschnitt 2.2.3), werden hingegen aber maßgeblich vom phononischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Vor diesem Hintergrund spielen die Partikelgrößen und damit die Anzahl der Korngrenzen, die ggf. durch Nanostrukturierung erhöht wurden, eine wichtige Rolle. Des Weiteren werden durch Inklusion von CNTs und AC extrinsische Streuzentren (Grenzflächen zwischen Matrix- und Inklusionsmaterial) in das System eingeführt, die mit den intrinsischen Pendanten (Korngrenzen, legierungsbedingte Massenunterschiede) synergistisch wirken und die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch die Blockierung des Phononentransports unterstützen, ohne dabei die elektrische Leitfähigkeit zu inhibieren (s. Abb. 3.5.1). Die Serien CNTs-haltiger Proben der z-Richtung zeigen, im Vergleich zur anderen Richtung geringere Wärmeleitfähigkeit, die das Resultat eines geringeren Anteils der Elektronen am elektronischen Wärmetransport (bzw. einer geringeren Leitfähigkeit) ist. Die Kurvenverläufe der aktivkohlehaltigen Proben in x- und z-Richtung sind homogener als die der Proben mit CNTs. Die Proben mit AC haben im Schnitt auch die geringsten Wärmeleitfähigkeiten. Zusammenfassend kann attestiert werden, dass bei geringen Antimongehalten die Effizienz der Inklusionsmaterialien hinsichtlich der Reduktion der Wärmeleitfähigkeit größer ausfällt, als bei höheren Legierungsgraden. Die nachstehende Tabelle (Tab.3.5.1) soll dabei einen Eindruck vermitteln in welchem Umfang die Inklusion zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit führt und stellt zu diesem Zweck die Werte inklusionshaltiger Proben anderen Modifikationen des Elementsystems gegenüber.

**Tab. 3.5.1. Wärmeleitfähigkeit der einkristallinen  $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Legierung, gemessen (a) parallel und (b) senkrecht zur dreizähligen Drehachse [99] sowie die Wärmeleitfähigkeit von mikrokristallinen [174], nanokristallinen inklusionsfreien und nanokristallinen inklusionshaltigen  $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ -Legierungen in (a) x-Richtung und (b) z-Richtung gemessen.**

	Einkristallin	Mikrokristallin	Nanokristallin	Nanokristallin + 0,3 wt.% CNTs/AC
<b>Partikelgröße</b>		300 - 500 $\mu\text{m}$	60 - 100 nm	
<b><math>\kappa</math> von <math>\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}</math> bei RT/ W/mK</b>	5 <sup>a</sup> /6 <sup>b</sup>	3,7	3,2	2,8 <sup>a</sup> /2,7 <sup>b</sup> ; 2,3 <sup>a</sup> /2,4 <sup>b</sup>

Es wird deutlich, dass durch die Zugabe der CNTs/AC und die damit zusätzlich eingefügten Streuzentren eine Wirkung zu beobachten ist, wie dies in Abschnitt 2.3 des Theorieteils beschrieben wurde. Der Grund für die in der Tabelle 3.5.1 erkennbare Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit vom einkristallinen bis zum nanokristallinen System ist die Verkleinerung der Partikelgröße und der daraus resultierende Anstieg der Korngrenzen. Verglichen mit nanokristallinen Systemen kann die Wärmeleitfähigkeit durch die Einbringung extrinsischer Streuzentren weiter reduziert werden, was etwa im Falle einer nanoskopischen Inklusion zu beobachten ist.

Abschließend werden die errechneten ZT-Werte der Proben beider Inklusionsmaterialien AC und CNTs diskutiert.

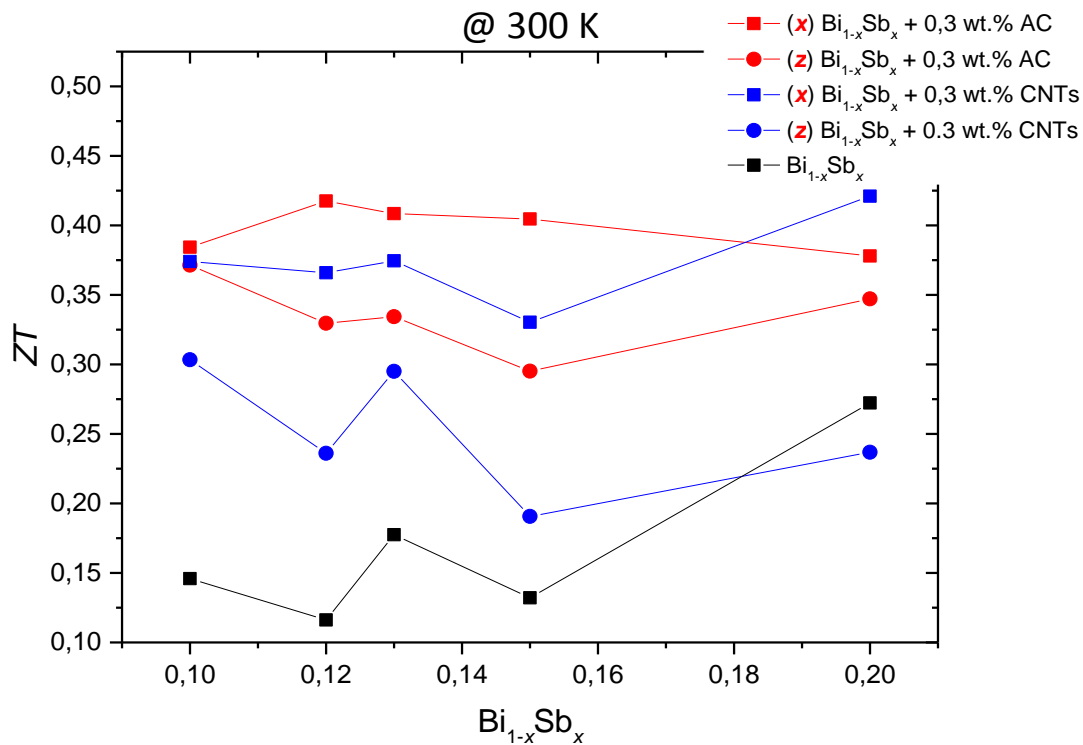


Abb. 3.5.5. Thermoelektrischer Gütefaktor  $ZT$  der Proben mit CNTs und AC als Inklusionsmaterialien, sowie der inklusionsfreien Proben in  $x$ - und  $z$ -Richtung aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K.

Es lässt sich sagen, dass die Inklusionsmaterialien CNTs und AC positiv auf den  $ZT$ -Wert wirken, denn durch beide Materialien wird der Wert auf mehr als das Zweifache erhöht. Es lässt sich vermuten, dass der Kurvenverlauf der elektrischen Leitfähigkeit am direktesten den Verlauf der  $ZT$ -Werte mitbestimmt, da sich die Auftragungen stark ähneln (s. Abb. 3.5.1). Die beiden Probenserien der  $z$ -Richtung weisen denselben Kurvenverlauf auf wie die inklusionsfreien Proben - ein Resultat der durch die Bandstruktur bedingten elektrischen Leitfähigkeit. Insgesamt lassen die Kurvenverläufe der Messwerte der CNTs-haltigen Proben, neben einem stärkeren Anisotropieeffekt, auch eher eine „W“-Form erkennen als die der AC-haltigen Proben. Die Ursache für diese deutlichere „W“-Form kann vermutlich in dem Abrieb graphenartiger Partikel, die sich während des Mörserns ablösen, gefunden werden. Die Menge des potentiell ablösbaren Materials ist im Falle der Aktivkohle vermutlich höher, da die einwirkende Kraft des Mörsers effizienter wirken kann, als im Falle eventuell als Bündel vorliegender Nanoröhren. Als alleinige Erklärung für die unterschiedliche Ausprägung der „W“-Form zwischen CNTs und AC reicht das Abriebphänomen nicht aus, kann jedoch an der Stelle durch die unterschiedliche Kompaktierbarkeit beider Materialien erweitert werden. Besonders die Mikrostruktur der CNTs ist dabei in  $z$ -Richtung durch Probendichte gekennzeichnet, wodurch die potentiellen Effekte der Ablagerung graphenartigen Materials durch Eigenschaften des Matrixmaterials überlagert werden.

Zusammenfassend kann also anhand der  $ZT$ -Auftragung die positive Wirkung der Elektronenfilterung beobachtet werden, die über die Reduktion der Ladungsträgerkonzentration eine positive Wirkung auf den Seebeck-Koeffizienten nach sich zieht und darüber hinaus über die Erhöhung der Ladungsträgermobilität eine optimierende Wirkung



auf die elektrische Leitfähigkeit erkennen lässt. Weiterhin operieren die eingeführten extrinsischen Streuzentren wie gewünscht und hindern maßgeblich den Phononentransport und kaum den der Elektronen.

Die Tabelle 3.5.2 ermöglicht einen schnellen Überblick der erreichten Gütefaktoren beider Inklusionsarten dieser Probenreihe.

Tab. 3.5.2. *ZT*-Werte der verschiedenen Inklusionsmaterialien in *x*- und *z*-Richtung bei 300 K

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	+ 0,3 wt.% CNTs		+ 0,3 wt.% AC	
	<i>x</i> -	<i>z</i> -	<i>x</i> -	<i>z</i> -
	Richtung			
	<i>ZT</i> @ 300 K			
0,1	0,146	0,374	0,303	0,385
0,12	0,116	0,366	0,237	0,417
0,13	0,177	0,375	0,295	0,408
0,15	0,132	0,331	0,192	0,405
0,2	0,272	0,421	0,237	0,378

### 3.6. Anpassen der Messdaten an ein Drei-Band-Modell

Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, besitzt BiSb eine komplexe Bandstruktur mit mehreren Bändern nahe der Fermi-Energie. Für eine quantitative Beschreibung der elektronischen Eigenschaften ist daher das Drude-Modell nicht mehr ausreichend und es müssen mehrere Bänder berücksichtigt werden. Hierbei handelt es sich um die zwei Bänder am  $L$ -Punkt des  $k$ -Raums, eines für die Elektronen des Leitungsbands und eines für die Löcher im Valenzband, sowie ein weiteres Band für die Löcher, die je nach Zusammensetzung des Materials am  $T$ -Punkt bzw. am  $H$ -Punkt zum Transport beitragen. In Abb. 3.6.1 ist schematisch das Drei-Band-Modell der Bandstruktur zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften dargestellt. Eine genaue Beschreibung des Modells findet sich in der Arbeit von *Will et al.* [101]. Hier soll das Modell nur kurz skizziert werden. Die Elektronen des Leitungsbands werden hierbei mit „ $n$ “, die Löcher im Valenzband am  $L$ -Punkt mit „ $p_1$ “ und die Löcher des Bandes am  $T$ - bzw.  $H$ -Punkt mit „ $p_2$ “ bezeichnet. Zwischen  $n$  und  $p_1$ , also den Bändern am  $L$ -Punkt liegt eine direkte Bandlücke  $E_g$ , welche nicht für  $n$  und  $p_2$  gilt. Hier herrscht eine indirekte Bandlücke vor und der Unterschied der energetischen Lagen der Valenzbänder von  $p_1$  und  $p_2$  ist durch  $\Delta E$  angezeigt, wobei die Valenzbandkante des  $p_1$ -Bandes auf  $E = 0$  gesetzt wird. Die Überlappung der Bänder von  $n$  und  $p_2$  ist durch  $\delta = \Delta E - E_g$  ausgedrückt.

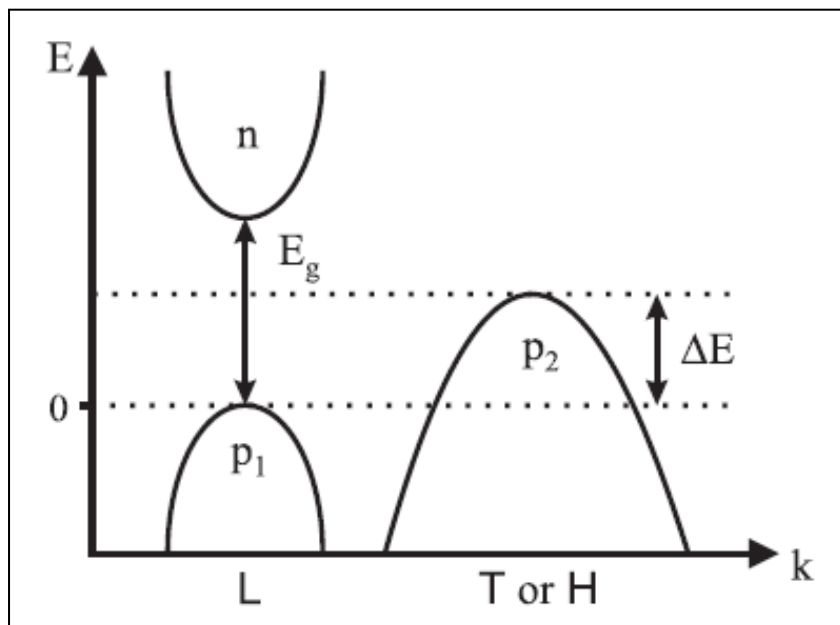


Abb. 3.6.1. Schematische Darstellung des 3-Band-Modells zur Beschreibung der Bandstruktur des Systems.[101]

Durch das Anlegen eines magnetischen Feldes spalten die Energiebänder auf, da sich die Spins der jeweiligen Ladungsträger ausrichten (Pauli-Paramagnetismus). Diese Aufspaltung der Energiebänder ist proportional zu den jeweiligen  $g$ -Faktoren  $g_n$ ,  $g_{p1}$  und  $g_{p2}$  (auch Landé-Faktoren genannt). Zur Vereinfachung werden parabolische Bänder angenommen, die nach der Boltzmann-Verteilung besetzt werden. Zusätzlich wird im Modell ein Störstellenband angenommen, welches durch die Ladungsträgerdichte  $N_d$  und die Mobilität  $\mu_{Nd}$  charakterisiert ist. Die Gesamtleitfähigkeit berechnet sich aus der Summe der einzelnen

Leitfähigkeiten der einzelnen Bänder im Magnetfeld. Aus der Inversion des elektrischen Leitfähigkeitstensors  $\bar{\sigma}$  ergibt sich der Widerstandstensor  $\bar{\rho}$ . (Die Komponente  $\rho_{xx}$  steht hierbei für den spezifischen Magnetowiderstand (im folgenden  $\rho_{MR}$ ),  $\rho_{xy}$  für den Hallwiderstand. Für den Hall-Koeffizienten gilt:

$$\rho_{xy} \cdot \frac{1}{B} = R_{Hall} \quad (3.6.1)$$

$B$  = angelegtes Magnetfeld

Zusammen ergibt sich schließlich für den spezifischen Magnetowiderstand und den Hall-Koeffizienten im Rahmen des Drei-Band-Modells:

$$\rho_{MR} = \frac{a}{e(a^2 + c^2 B^2)} \quad (3.6.2)$$

$$R_{Hall} = -\frac{c}{e(a^2 + c^2 B^2)} \quad (3.6.3)$$

$e$  = die Elementarladung.

Für  $a$  und  $c$  gilt jeweils

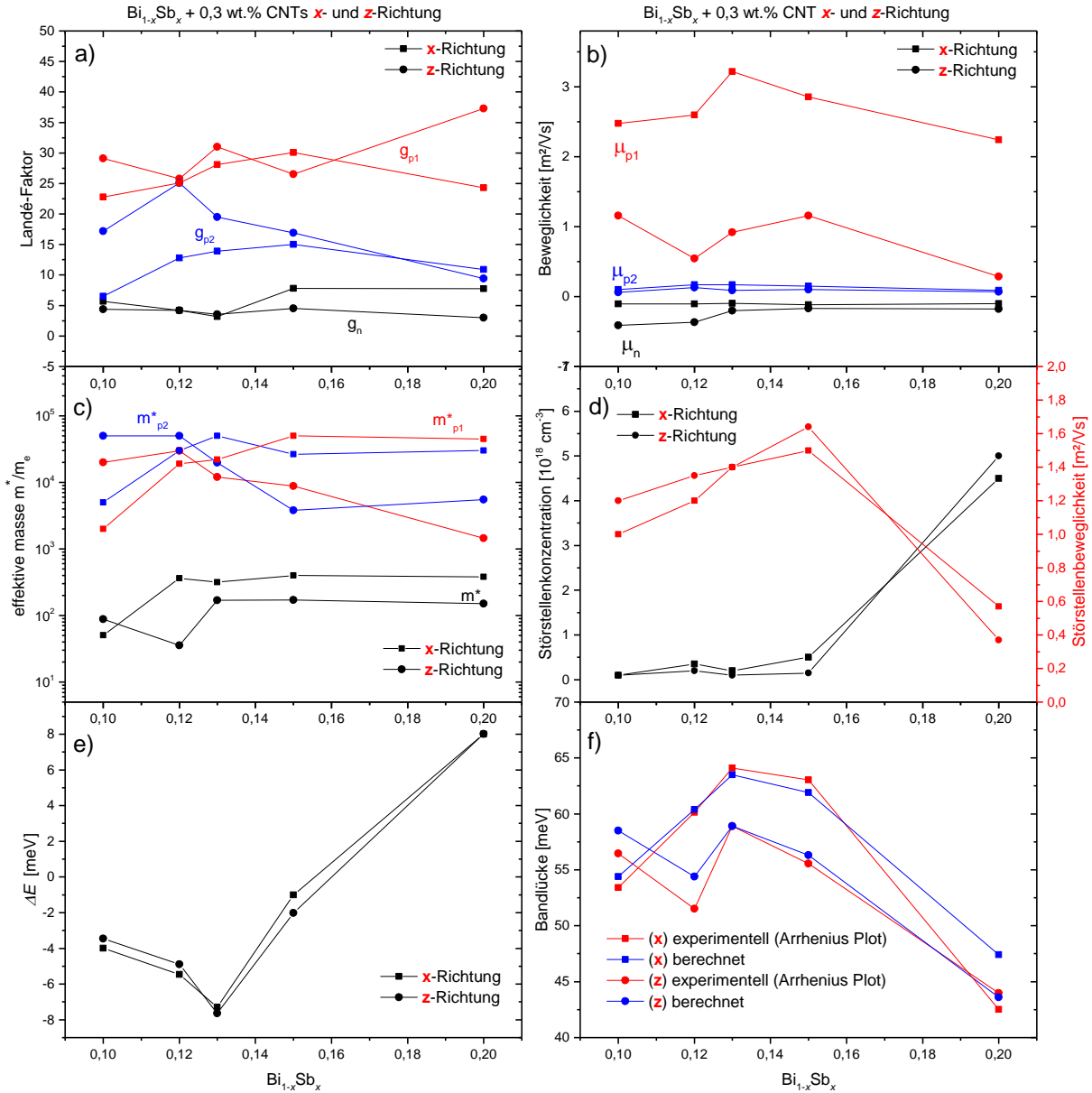
$$a = -\frac{\mu_{Nd} n_{Nd}}{1 + \mu_{Nd}^2 B^2} - \sum_{s=\uparrow, \downarrow} \frac{\mu_n n_s}{1 + \mu_n^2 B^2} + \sum_{i=1,2; s=\uparrow, \downarrow} \frac{\mu_{pi} p_{i,s}}{1 + \mu_{pi}^2 B^2} \quad (3.6.4)$$

$$c = -\frac{\mu_{Nd}^2 n_{Nd}}{1 + \mu_{Nd}^2 B^2} - \sum_{s=\uparrow, \downarrow} \frac{\mu_n^2 n_s}{1 + \mu_n^2 B^2} + \sum_{i=1,2; s=\uparrow, \downarrow} \frac{\mu_{pi}^2 p_{i,s}}{1 + \mu_{pi}^2 B^2} \quad (3.6.5)$$

Da dieses Model nur das  $Bi_{1-x}Sb_x$ -System beschreibt und die Inklusionen nicht berücksichtigt werden, soll überprüft werden, inwieweit das Inklusionsmaterial Einfluss auf den Transport im Matrixmaterial hat.

Hierzu wurden Messdaten, die bei 30 K gewonnen wurden, verwendet. Für eine korrekte Beschreibung des  $Bi_{1-x}Sb_x$ -Systems mit Hilfe des Drei-Band-Modells wurden alle Störstellen als Donatoren angenommen. Die Vertreter der Probenserie  $Bi_{1-x}Sb_x + 0,3$  wt.% CNTs bei 30 K zeigen jedoch  $p$ -leitenden Charakter, weshalb das Model dahingehend verändert wurde. Dies kann durch einen Vorzeichenwechsel der jeweils ersten Terme der Ausdrücke in  $a$  und  $c$  erreicht werden, welche den Transport im Störstellenband beschreiben. Für die Proben mit 0,3 wt.% AC musste das Modell nicht verändert werden, da die Proben bei 30 K einen  $n$ -leitenden Charakter besitzen. Die Ergebnisse der Anpassung der Messergebnisse an das Drei-Band-Model sind im Anhang zu finden. Es stellt sich heraus, dass die Anpassung des Models in erster Linie für die Proben mit CNTs zielführend ist, was daran deutlich wird, dass die Messergebnisse dieser Proben sehr gut mit den Werten der angepassten Kurve übereinstimmen, obwohl der Störstellencharakter verändert werden musste. Bei den Proben mit 0,3 wt.% AC war die Anpassung der Daten viel schwieriger und obwohl bei diesen Proben nichts am Model geändert werden musste, konnten die Messergebnisse nur bedingt mit dem Modell beschrieben werden. Von Relevanz sind jedoch die einzelnen Parameter, die

durch diese Anpassung gewonnen werden konnten. Des Weiteren können somit auch genaue Werte für die jeweiligen  $g$ -Faktoren ( $g_n$ ,  $g_{p1}$  und  $g_{p2}$ ), über die effektiven Massen der jeweiligen Ladungsträger in den Bändern ( $m_n^*$ ,  $m_{p1}^*$  und  $m_{p2}^*$ ), die jeweiligen Beweglichkeiten der Ladungsträger in den Bändern ( $\mu_n$ ,  $\mu_{p1}$  und  $\mu_{p2}$ ) und die Störstellenkonzentrationen  $N_d$  und -mobilitäten  $\mu_{Nd}$  erhalten werden. Im Folgenden werden die gewonnenen Parameter für die Proben mit 0,3 wt.% CNTs in x- und z-Richtung diskutiert.



**Abb. 3.6.2.** Bandparameter aus der Anpassung der Magnetotransportmessungen für  $T = 30$  K an das Drei-Band-Modell für die Proben  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3$  wt.% CNTs in x- und z-Richtung. a) Landé-Faktoren für die einzelnen Bänder, b) Beweglichkeit der einzelnen Ladungsträger in den Bändern, c) die effektiven Massen der verschiedenen Ladungsträger, d) Störstellenkonzentration und Störstellenbeweglichkeit, e) Bandüberlappung  $\Delta E$  und f) die experimentelle (Arrhenius-Plot) und die berechnete Bandlücke im Vergleich gegen den Antimongengehalt aufgetragen.

Die in Abb. 3.6.2 a) dargestellten Landé-Faktoren der drei Bänder ( $n$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ) für die Proben  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3$  wt.% CNTs in x-Richtung zeigen ähnliche Verläufe, sie sind qualitativ vergleichbar und unterscheiden sich hauptsächlich in Ihren Absolutwerten. Die Landé-Faktoren  $g_{p1}$

und  $g_{p2}$  verhalten sich mit zunehmendem Antimongehalt fast identisch, beide nehmen bis 15 mol% Antimon in ihrem Kurvenverlauf zu und fallen anschließend wieder ab. Der Landé-Faktor  $g_n$  hat einen etwas anderen Kurvenverlauf bis 13 mol.% Antimon, gleicht sich aber den anderen ab dieser Legierungszusammensetzung wieder an. Den jeweiligen Maximalwert erreichen die  $g$ -Faktoren im Bereich der größten effektiven Bandlücke. Es wird ersichtlich, dass die Elektronen des Leitungsbandes die geringste Bandaufspaltung aufweisen. Zu Beginn liegt  $g_n$  bei 5,67 und erreicht das Minimum von  $g_n = 3,17$  (13 mol% Sb), während das Maximum bei  $g_n = 7,82$  (15 mol% Sb) liegt. Bei den Löcherbändern sind die Absolutwerte der  $g$ -Faktoren höher als die des Elektronenbands; der Faktor  $g_{p2}$  von des  $T$  bzw.  $H$ -Bandes hat mittlere Werte. Beim Vergleich der Proben mit CNTs als Inklusionsmaterial und den inklusionsfreien Vertretern (*Will et al.* [101]) fällt auf, dass alle  $g$ -Faktoren der Proben mit CNTs geringer sind als die  $g$ -Faktoren der reinen Proben. Das heißt, dass die Aufspaltung der Ladungsträger der jeweiligen Bänder durch die Zugabe von CNTs reduziert wird. Die Beweglichkeit der Ladungsträger der einzelnen Bänder in  $x$ -Richtung ist in Abb. 3.6.2 b) abgebildet. Die Beweglichkeit der Löcher im  $L$ -Band ist viel größer als die der Ladungsträger in den anderen beiden Bändern. Sie steigt von  $\mu_{p1} = 2,47 \text{ m}^2/\text{Vs}$  auf  $\mu_{p1} = 3,22 \text{ m}^2/\text{Vs}$  bei 13 mol% Sb und sinkt bis 20 mol% Sb wieder auf  $\mu_{p1} = 2,24 \text{ m}^2/\text{Vs}$ . Die Beweglichkeit der Elektronen am  $L$ -Punkt sowie der Löcher am  $T$ - bzw.  $H$ -Punkt zeigen nahezu keine Änderung mit zunehmendem Antimongehalt und behalten fast durchgängig die gleichen Absolutwerte bei. Die Beweglichkeit der Elektronen liegt im Durchschnitt bei  $\mu_n = -0,105 \text{ m}^2/\text{Vs}$  und die Beweglichkeit der Löcher am  $T$ - bzw.  $H$ -Punkt liegt durchschnittlich bei  $\mu_{p2} = 0,16 \text{ m}^2/\text{Vs}$ . Alle drei Beweglichkeiten haben ihr Maximum im Bereich der größten effektiven Bandlücke. Es ist zu bemerken, dass die Beweglichkeiten der  $p_1$  viel größer sind, als die der reinen Proben. Die Erhöhung der Beweglichkeiten konnte schon bei der Diskussion der Hall-Beweglichkeiten beobachtet werden, welche durch die CNTs im Schnitt verdoppelt werden. Jedoch ist der Unterschied hier noch größer; die Beweglichkeit der Löcher am  $L$ -Punkt erscheint durch die Zugabe der CNTs verdreifacht. Die effektiven Massen der einzelnen Ladungsträger zeigen untereinander eine vergleichbare Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung. Die Massen der Löcher am  $L$ -Punkt und am  $T$ - bzw.  $H$ -Punkt verhalten sich nahezu identisch mit zunehmendem Antimongehalt und erreichen beide ihr Maximum im Bereich der größten effektiven Bandlücke. Die effektive Massen der beiden Löcherbänder haben in diesem Bereich einen Wert von  $m_{p1}^*$  und  $m_{p2}^* = 50000 m_e$ . Das Maximum der effektiven Massen der Elektronen liegt bei einem Antimongehalt von 15 mol% und hat einen Wert von  $m_n^* = 400 m_e$ . Es muss hier beachtet werden, dass die hier erhaltenen effektiven Massen nicht den eigentlichen effektiven Massen entsprechen. Für das Drei-Band-Modell wurden einige Vereinfachungen angenommen. So wurde die Annahme gemacht, dass die Bänder im  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  System parabolisch verlaufen, in Wirklichkeit aber einen nichtparabolischen Verlauf aufweisen. Die hohen effektiven Massen im Drei-Band-Modell repräsentieren somit die höheren effektiven Zustandsdichten der jeweiligen Bänder aufgrund der Abweichungen vom parabolischen Bandverlauf. Des Weiteren liegen alle Löcherbänder im Bereich der größten effektiven Massen auf einem energetisch ähnlichen Niveau, d.h. in diesem Bereich tragen das  $H$ - sowie das  $T$ -Band zur Ladungsträgerstatistik bei. Weiterhin nimmt das verwendete

Modell eine Boltzmann-statistische Bandbesetzung an. Da die effektive Zustandsdichte durch alle diese Phänomene direkt beeinflusst wird, was auch gleichzeitig die effektiven Massen beeinflusst, werden so hohe Werte für die jeweiligen effektiven Massen erreicht. Es ist aber zu bemerken, dass sich die effektiven Massen der verschiedenen Ladungsträger der Proben mit CNTs verglichen mit den Proben ohne CNTs ändern. Dies wird an den Beweglichkeiten dieser Proben deutlich, da diese durch die Zugabe von CNTs, entsprechend dem Zusammenhang  $\mu = e\tau/m$ , beeinflusst wurde, wonach sich auch die effektiven Massen dieser Probe von den effektiven Massen der inklusionsfreien Proben unterscheiden.

Des Weiteren ist in Abb. 3.6.2 d) die Ladungsträgerkonzentration  $N_d$  und -beweglichkeit  $\mu_{Nd}$  der Störstellen in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung dargestellt. Die Werte von  $N_d$  sind bis 15 mol% Sb fast konstant und erhöhen sich ab einem Antimongehalt von 20 mol%. Die Werte der Ladungsträgerkonzentration der Störstellen liegen im Bereich von 10 bis 15 mol% Sb bei  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und steigen bis auf  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei dem höchsten verwendeten Antimongehalt an. Die Beweglichkeit dieser Ladungsträger nimmt bis 15 mol% von  $1 \text{ m}^2/\text{Vs}$  bei 10 mol% Sb auf  $1,5 \text{ m}^2/\text{Vs}$  bei 15 mol% Sb zu und sinkt mit zunehmendem Antimongehalt auf erreicht einen Wert von  $0,57 \text{ m}^2/\text{Vs}$  bei 20 mol% Sb. Es ist bekannt, dass bei 30 K alle Störstellen komplett angeregt sind, dementsprechend nehmen die Beweglichkeiten im Bereich der direkten Bandlücke (10 bis 15 mol% Sb) ungefähr die Werte von  $\mu_{p1}$  und im Bereich der indirekten Bandlücke die Werte von  $\mu_{p2}$  an. Es ist überraschend, dass trotz Zugabe von CNTs die Störstellenkonzentration und die -beweglichkeiten immer noch in derselben Größenordnung liegen wie für die Proben ohne Inklusion.

Als letztes sollen in dieser Serie die Graphiken e) und f) der Abb. 3.6.2 betrachtet werden. In Graphik e) ist  $\Delta E$  gegen die Legierungszusammensetzung aufgetragen. Die Größe  $\Delta E$  stellt die Verschiebung der Löcherbänder  $p_2$  am Symmetriepunkt  $T$  bzw.  $H$  in Relation zu der energetischen Lage der Löcher  $p_1$  am  $L$ -Punkt dar. Es gilt dabei jedoch zu beachten, dass in dem angewandten Modell kein Unterschied zwischen den Bändern an  $T$ - und  $H$ -Punkt gemacht wird. Sie werden als ein Band betrachtet und somit dominiert folglich das Band, welches energetisch höher liegt. Da es nicht nur zu einer direkten sondern auch zu einer indirekten Bandlücke kommen kann, ist der energetische Versatz der Löcherbänder wichtig. Da mit zunehmendem Antimon-Gehalt das  $T$ -Band energetisch nach unten schiebt, lässt sich aus den sinkendem Überlapp  $\Delta E$  erkennen, dass bis 13 mol% Sb das  $T$ -Band dominiert. In diesem Bereich wird der elektrische Transport von den Löchern des  $L_5$ -Bandes, sowie auch vom  $T$ -Band mitbestimmt, weil die energetischen Niveaus der jeweiligen Leitungsbandkanten ähnlich sind. Ab 14 mol% Sb nimmt der Überlapp wieder zu, was darauf hindeutet, dass das  $H$ -Band im System präsent wird, welches mit steigendem Sb-Gehalt energetisch nach oben schiebt, während das  $T$ -Band immer mehr abnimmt. Bei einem Antimongehalt von 10 mol% hat  $\Delta E$  einen Wert  $-4 \text{ meV}$ ; demnach liegt das  $T$ -Band bei dieser Antimonkonzentration unterhalb des  $L_5$ -Bandes, weswegen hier eine direkte Bandlücke zwischen den  $L$ -Bändern herrscht. Die Bandlücke hat ihr Maximum bei einem Antimongehalt zwischen 13 und 15 mol% mit einem Wert von  $63 \text{ meV}$  und in diesem Bereich erreicht auch  $\Delta E$  sein Minimum mit  $-8 \text{ meV}$ . Ab einem Antimongehalt von 13 mol% kreuzen sich die

Löcherbänder  $T$  und  $H$  und mit weiter zunehmendem Antimongehalt schiebt das  $H$ -Band energetisch höher und ist ab diesem Legierungsgrad am Transport beteiligt. Bis 15 mol% Sb liegt immer noch eine direkte Bandlücke vor, da das  $H$ -Band energetisch unterhalb des  $L_s$ -Band liegt, was an dem negativen Wert für  $\Delta E$  ersichtlich wird. (s. Abb. 3.6.3 blaue Linie für  $T$ -Band, rote Linie für  $H$ -Band) Mit den ermittelten Werten aus dem hier benutzten Drei-Band-Modell lässt sich zusätzlich die Größe der direkten Bandlücke am  $L$ -Punkt bestimmen, welche mit der experimentell (Arrhenius-Plot s. Abb. 3.3.8) bestimmten Bandlücken gut übereinstimmt. Der ermittelte Verlauf der verschiedenen Bänder ist in Abb. 3.6.3 dargestellt.

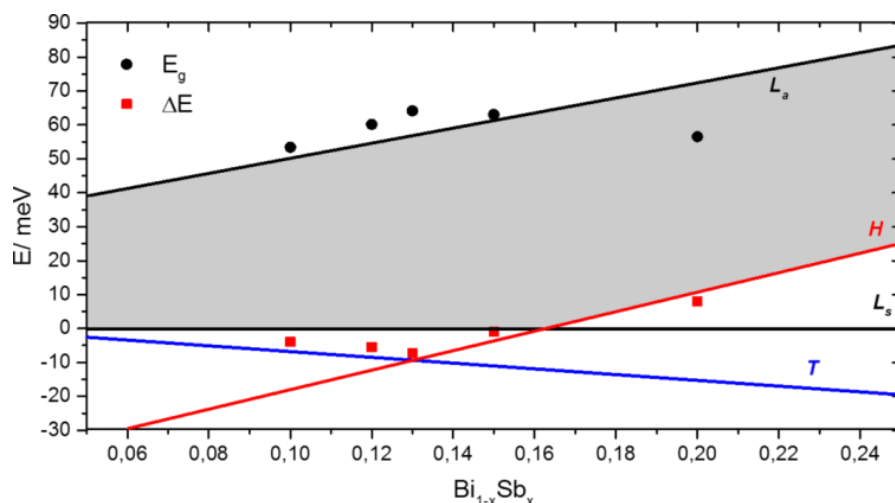


Abb. 3.6.3. Relative Bandpositionen bestimmt aus den Magnetotransportmessungen der Proben  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  mithilfe der im Drei-Band-Modell ermittelten Parameter.  $E_g$  und der Versatz  $\Delta E$  sind in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung dargestellt.

Nun sollen die aus dem Drei-Band-Modell erhaltenen Werte für die  $z$ -Richtung dieser Proben diskutiert werden. Bei vielen Parametern ähneln sich die Werte und Kurvenverhalten der  $z$ -Richtung im Vergleich zu den Proben der  $x$ -Richtung. Im Gegensatz dazu, ist bei den Landé-Faktoren zu beobachten, dass sich der Verlauf von  $g_{p2}$  im Vergleich zu seinem Pendant in  $x$ -Richtung unterscheidet, was v.a. bei niedrigem Antimongehalt auffällt. Hier zeigt  $g_{p2}$  eine etwas andere Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung als in  $x$ -Richtung sowie größere Werte. Der Vergleich der effektiven Massen, Störstellenkonzentrationen und -mobilitäten zeigt allerdings, dass es keinen erheblichen Unterschied zwischen den Richtungen gibt. Dieses Phänomen wird auch bei den Werten und Kurvenverläufen von  $\Delta E$  ersichtlich. Die in Abb. 3.6.2 f) dargestellten effektiven Bandlücken zeigen ein richtungsabhängiges Verhalten. Wie schon in Abb. 3.3.8 zu sehen ist, wird deutlich, dass die  $z$ -Richtung insgesamt kleinere effektive Bandlücken zeigt. Da sich Bandlücken jedoch als per se unabhängig von der Messrichtung darstellen, weisen Abweichungen der Werte auf eine richtungsabhängig unterschiedlich geartete Beeinflussung der Magnetotransportmessungen durch Unterschiede in der Mikrostruktur hin. Den größten Unterschied zwischen den Richtungen liefern die Werte der Ladungsträgerbeweglichkeiten der Löcher am  $L$ -Band. Die Werte für  $\mu_{p1}$  in  $z$ -Richtung sind bis um den Faktor drei kleiner als die entsprechenden Werte für die  $x$ -Richtung.

Durch die gute Übereinstimmungen sowie die erfolgreiche Modellierung von Magnetowiderstand und Hall-Koeffizienten konnten sehr wichtige Transportparameter gewonnen werden, womit ein besseres Verständnis der elektrischen Eigenschaften des Materials möglich ist. Nun soll aus den hier berechneten Daten die typische „W“-Form der Messkurve für die elektrische Leitfähigkeit erläutert werden. In der Abb. 3.6.4 sind die elektrischen Leitfähigkeiten und die Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die typische „W“-Form bei tiefen Temperaturen nicht auftritt und dieser charakteristische Verlauf erst mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Der Grund, dass die typische „W“-Form in der elektrischen Leitfähigkeit als auch in der Hall-Beweglichkeit erkennbar ist, ist die Abhängigkeit der beiden Größen voneinander.

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e; \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (3.6.6)$$

Die Hall-Beweglichkeit der Proben mit 13 mol% ist größer als bei den Proben mit 12 oder 15 mol%, was vermutlich ein Resultat der effektiven Masse der am Transport beteiligten Ladungsträger ist.

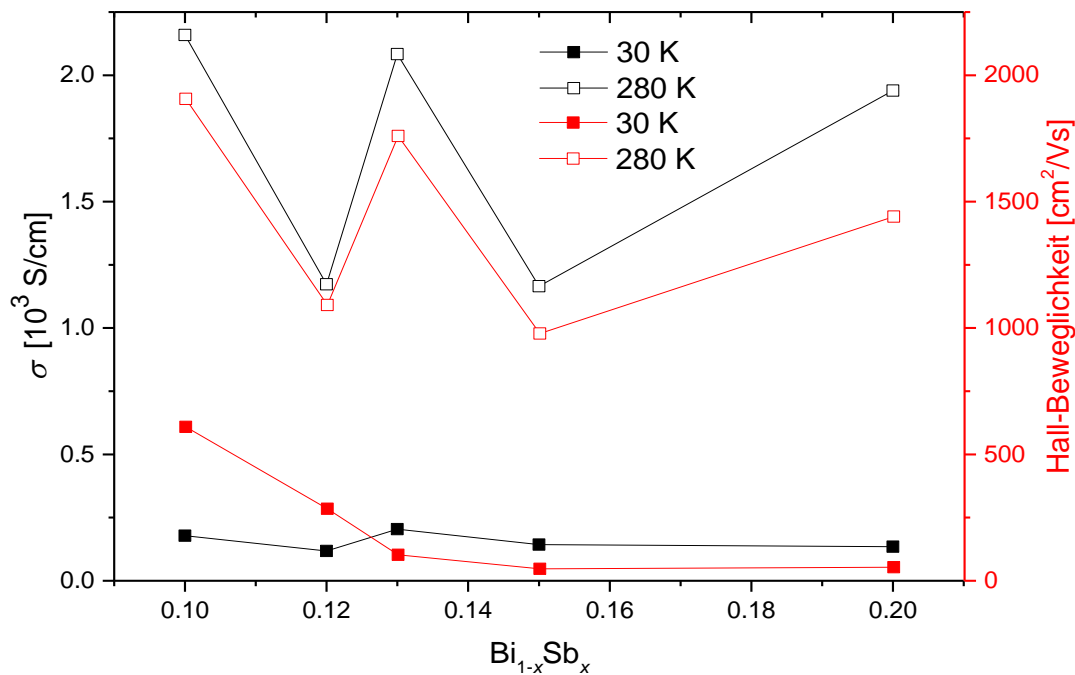


Abb. 3.6.4. Elektrische Leitfähigkeit (linke y-Achse) sowie die Ladungsträgerbeweglichkeit (rechte y-Achse) der Proben Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> + 0,3 wt.% CNTs in z-Richtung bei 285 K.

In der Graphik c) der Abb. 3.6.2 sind die berechneten Werte für die effektiven Massen der jeweiligen Ladungsträger dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die effektive Masse des  $p_2$ -Bandes, in dem das  $T$ -Band und das  $H$ -Band zusammengefasst sind, größer ist als die des  $p_1$ -Bands im Bereich der direkten Bandlücke, also auch bei einem Antimongehalt von 13 mol%. Wie in Abb. 3.6.3 zu erkennen, schneiden sich das  $T$ - und  $H$ -Band genau bei einer Legierungszusammensetzung von 13 mol%. Bei diesem Antimongehalt sind die beiden Bänder energetisch auf demselben Niveau und gleichzeitig energetisch am weitesten vom  $L_5$ -Band entfernt, d.h. bei dieser Antimonkonzentration sind die Ladungsträger der  $T$ - und  $H$ -



Bänder am wenigsten am Transport beteiligt. Da der Anteil der Ladungsträger mit der schwersten effektiven Masse in diesem Bereich gering ist, ist eine vergleichsweise große Hall-Beweglichkeit zu beobachten und infolgedessen steigt die elektrische Leitfähigkeit. Bei 12 mol% Sb nehmen die Löcher mit der hohen effektiven Masse über das  $T$ -Band und bei 14 mol% über das  $H$ -Band am Transport teil, da hier beide Bänder bei der jeweiligen Zusammensetzung energetisch nahe am  $L_5$ -Band liegen. Bei einer weiteren Zunahme des Antimongehalts sinkt die energetische Differenz wieder und die schweren Ladungsträger wirken stärker am Transport mit, weshalb die elektrische Leitfähigkeit wieder sinkt.

Im Folgenden soll das Drei-Band-Modell auch auf die Proben mit 0,3 wt.% AC angewendet werden.

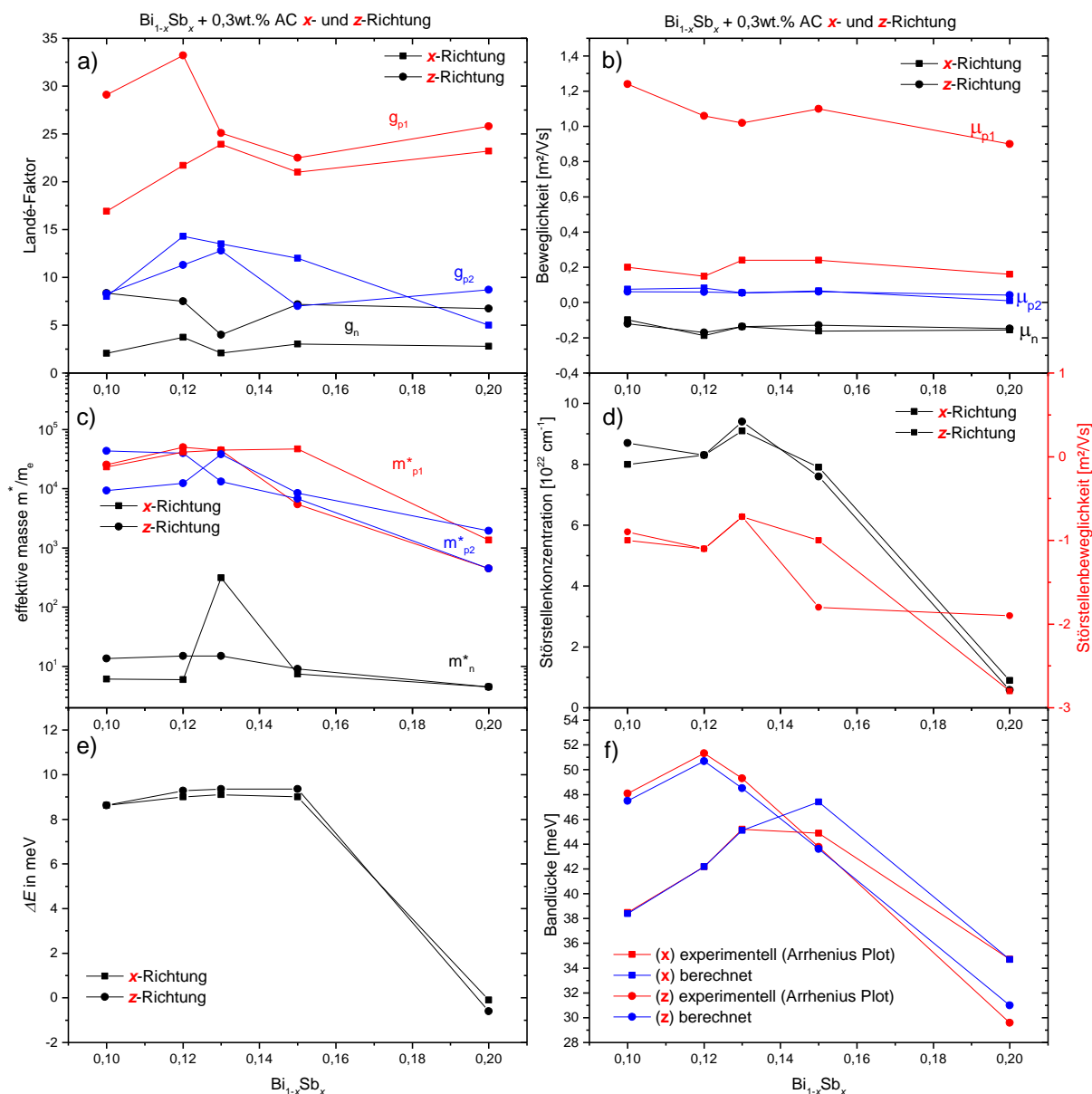


Abb. 3.6.5. Bandparameter aus der Anpassung der Magnetotransportmessungen für  $T = 30 \text{ K}$  an das Drei-Band-Modell für die Proben  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  in  $x$ - und  $z$ -Richtung. a) Landé-Faktoren für die einzelnen Bänder b) Beweglichkeit der einzelnen Ladungsträger in den Bändern, c) die effektiven Massen der verschiedenen Ladungsträger d) Störstellenkonzentration und Störstellenbeweglichkeit, e)  $\Delta E$  und f) die experimentelle (Arrhenius-Plot) und die bestimmte Bandlücke im Vergleich, gegen den Antimongehalt aufgetragen.

Bevor auf die hier aus dem Drei-Band-Modell erhaltenen Parameter eingegangen wird, muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass sich die Anpassung der Messdaten der Proben  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  als schwierig herausstellte. Die hier gewonnenen Werte der jeweiligen Parameter sollten daher mit einer gewissen Skepsis betrachtet werden, da das hier benutzte Modell an seine Grenzen gestoßen ist. Das wird an den erhaltenen Störstellenkonzentrationen sehr deutlich, die im Bereich von  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  liegen, welches um fünf Größenordnungen höher ist als die Proben ohne Inklusion. Dennoch soll hier kurz auf die einzelnen erhaltenen Parameter eingegangen werden.

In Abb. 3.6.5 a) sind die Landé-Faktoren der drei Bänder ( $n$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ) für die Proben  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$  in  $x$ - und  $z$ -Richtung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in beiden Richtungen das  $p_1$ -Band die größte Aufspaltung der Ladungsträger erfährt. Die kleinsten Aufspaltungen erfahren die Ladungsträger des  $n$ -Bandes, wie auch schon bei den Proben mit 0,3 wt.% CNT und den inklusionsfreien Proben. In  $z$ -Richtung sind die  $g$ -Faktoren des  $p_1$ - und  $n$ -Bandes größer, während für das  $p_2$ -Band in  $x$ -Richtung ein größerer Landé-Faktor beobachtet wird. Insgesamt sind die  $g$ -Faktoren vergleichbar mit den Proben ohne Inklusion und mit den Proben 0,3 wt.% CNTs.

In Abb. 3.6.5 b) ist die Beweglichkeit der Ladungsträger der jeweiligen Bänder ( $n$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ) gegen den Antimongehalt aufgetragen. Es fällt die Beweglichkeit der Löcher der Proben in  $z$ -Richtung am  $p_1$ -Band auf; sie ist um ein Sechsfaches größer als dieselbe Beweglichkeit für die Proben in  $x$ -Richtung und erreicht einen Wert von  $\mu_{p1} = 1,16 \text{ m}^2/\text{Vs}$ . Dieser Wert scheint nicht realistisch, da er fast 20mal größer ist als die Beweglichkeiten der reinen Proben am  $p_1$ -Band. Die Beweglichkeiten der Ladungsträger des  $n$ - und  $p_2$ -Bands sind wiederum gut vergleichbar mit den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten. Die Werte unterscheiden sich in den jeweiligen Richtungen kaum und sind fast identisch.

Die effektiven Massen der einzelnen Ladungsträger sind in Abb. 3.6.5 c) zu finden. Hier muss wieder darauf aufmerksam gemacht werden, dass diese Werte aufgrund der vereinfachten Annahmen des Modells nicht die realen effektiven Massen der Ladungsträger widerspiegeln. Trotzdem ist ersichtlich, dass  $m_{p1}^*$  und  $m_{p2}^*$  sich in ihren Werten für  $x$ - und  $z$ -Richtung ähneln. Das bedeutet, dass die Löcher des  $L$ -Bandes und  $T$ - bzw.  $H$ -Bandes im Schnitt für beide Richtungen ähnliche effektive Massen annehmen. Wie zu erwarten war, haben die effektiven Massen der Elektronen im  $L$ -Band auch bei diesen Proben die geringsten Werte. Das Verhalten der einzelnen Ladungsträger in Bezug auf ihre effektiven Massen kann gut mit den Proben ohne Inklusion verglichen werden und die Werte liegen annähernd im gleichen Bereich.

In der Abb. 3.6.5 d) sind die Ladungsträgerkonzentrationen der Störstellen  $N_d$  und die Beweglichkeit  $\mu_{Nd}$  dargestellt. Bei Betrachtung von  $N_d$  ist ersichtlich, dass es für  $x$ - und  $z$ -Richtung dieselbe Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung gibt. Wie schon erwähnt, nehmen die Störstellen mit diesem Modell für die Proben mit 0,3 wt.% AC sehr hohe Konzentrationen an. Die Störstellenkonzentration bei einem Antimongehalt von

10 mol% beträgt  $N_d = 8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  und steigt weiter auf  $N_d = 9,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  bei einem Antimongehalt von 13 mol% an, wo sie ein Maximum erreicht. Ab diesem Antimongehalt fallen die Kurven für beide Richtungen sehr stark ab und erreichen ihr Minimum von  $N_d = 0,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  bei 20 mol% Sb. Diese Werte liegen um fünf Größenordnungen über denen der Proben mit CNTs. Es wird davon ausgegangen, dass diese Proben mit dem hier benutzten Drei-Band-Modell nicht mehr modelliert werden können, da der Einfluss der Aktivkohle auf den Matrixtransport zu groß ist. Die Kurvenverläufe der Beweglichkeiten der extrinsischen Ladungsträger, die aus den Störstellen angeregt wurden zeigen ähnliche Abhängigkeiten von der Legierungszusammensetzung wie die Störstellenkonzentrationen. Die Beweglichkeit steigt von 10 mol% Sb bis 13 mol% Sb, wo sie ein Maximum erreicht und anschließend wieder bis 20 mol% Sb. Die Werte für die Beweglichkeit der Störstellen sind durchgehend negativ, was auf zusätzliche Donatoren als Verunreinigung schließen lässt.

Als letztes sollen in dieser Serie die Graphiken e) und f) der Abb. 3.6.5 betrachtet werden. Es ist zu beobachten, dass die Werte für  $\Delta E$  bis zu einer Legierungszusammensetzung von 20 mol% Sb positiv sind. Das würde bedeuten, dass bis zu dieser Zusammensetzung eine indirekte Bandlücke besteht, was im Falle der anderen Probenserien nicht beobachtet werden konnte und für die problematische Anpassung der Messdaten an das benutzte Modell spricht. Die Grafik f) gibt die thermischen und die mit diesem Modell berechneten Bandlücken der Proben in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung wieder, welche sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen. In z-Richtung liegt das Maximum bei 12 mol% Antimon und in x-Richtung zwischen 13 und 15 mol%.

Im Folgenden soll nun kurz erläutert werden, woraus sich das *p*-leitende Verhalten einiger Proben bei tiefen Temperaturen ergibt. Die eingesetzten Edukte wiesen eine Reinheit von 99,5 % auf, was auf einen Anteil von Störstellen schließen lässt, der mit 0,5 % größer ist, als die Menge des inkludierten Materials. Die Bandlücke der  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen liegt bei einigen 10 meV. Ist die Störstelle im Banddiagramm des  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nun in der Bandlücke lokalisiert, kommt es auf die Art der Verunreinigungen sowie deren energetische Position relativ zu den Bandkanten an, ob sich diese als Donatoren oder Akzeptoren verhalten. Bei tiefen Temperaturen dominieren zunächst die aus den Störstellen angeregten Ladungsträger, von denen abhängt, ob das Material *n*- oder *p*-leitend ist. In Fall des *p*-leitenden Verhaltens bei tiefen Temperaturen fungieren die Störstellen als Akzeptoren, auf deren Niveaus Elektronen aus dem Valenzband angehoben werden können, wodurch positive Löcher entstehen und das Material *p*-leitend wird.

Eine weitere Einflussgröße auf die Bandstruktur bildet das externe Magnetfeld, welches durch den Zeeman-Effekt verändert werden kann, bei dem die Bandstruktur durch die Aufspaltung der Bänder durch Ausrichtung der Elektronenspins verändert werden kann.

### 3.7. Einfluss der Gewichtsanteile und Vergleich beider Inklusionsmaterialien hinsichtlich thermoelektrischer Eigenschaften

In diesem Kapitel wird untersucht, welchen Einfluss der Gewichtsanteil der Inklusionsmaterialien auf die thermoelektrischen Transportparameter ausübt, während anschließend die beiden Inklusionsarten vergleichend gegenübergestellt werden. Die CNTs-haltigen Proben enthielten dabei maximale Inklusionsmengen von 0,5 wt.%, da darüber hinaus gehende Massen die Herstellung stabiler störungsfreier Proben nicht zuließen. Der Vergleich beider Inklusionsmaterialien kann daher nur für die Gewichtsanteile 0,3 und 0,5 wt.% vollzogen werden, dennoch werden die Ergebnisse und Beobachtungen für Proben mit 0,7 wt.% AC in diesem Kapitel diskutiert.

#### 3.7.1. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei 300 K für CNTs zweier Gewichtsanteile (0,3 und 0,5 wt.%) als Inklusionsmaterial, sowie die Werte inklusionsfreien Matrixmaterials sind Gegenstand der Auftragung in Abb. 3.7.1

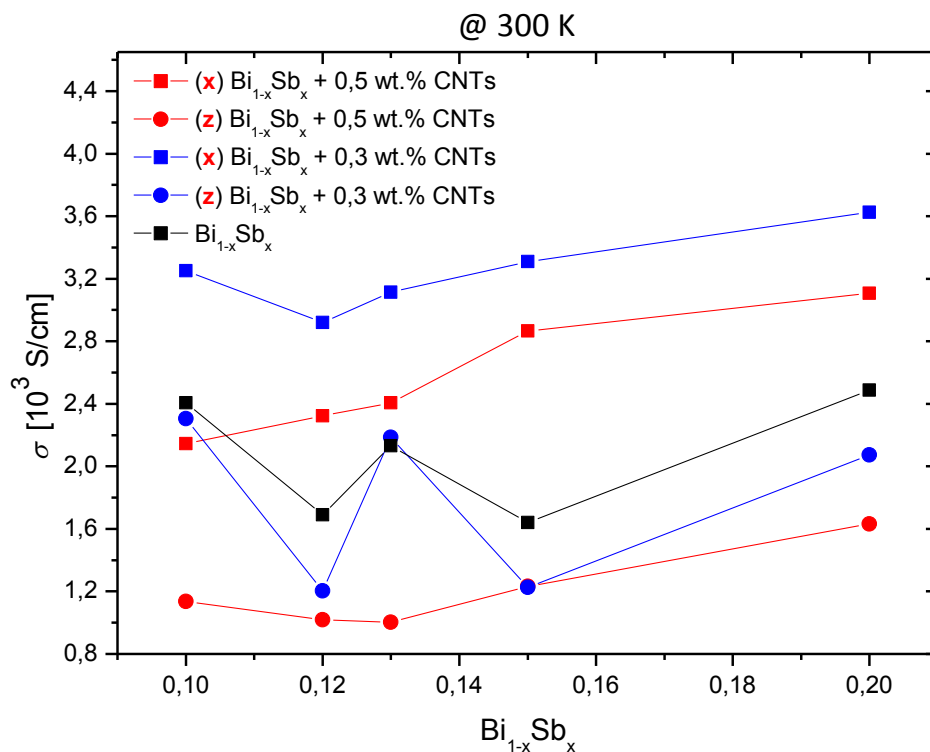


Abb. 3.7.1. Elektrische Leitfähigkeit der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  und  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

In der Abb. 3.7.1 ist zu sehen, dass die Werte der Proben durch einen Anisotropieeffekt gekennzeichnet sind, der bei beiden Gehalten etwa die gleiche Dimension aufweist. Es fällt auf, dass die Proben mit 0,3 wt.% CNTs in x-Richtung höhere elektrische Leitfähigkeiten

annehmen, als die Proben mit 0,5 wt.% CNTs. Dieser Effekt der Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit mit höheren CNTs-Gehalten, wurde bereits von N. Farahi [173] beschrieben und zeigt, dass die CNTs nur bis zu einer bestimmten Menge positive Effekte für die elektrische Leitfähigkeit zeitigen. Wird diese kritische Menge überschritten, dominieren die extrinsisch zugeführten Zweitphasen und bedingen eine immer inhomogenere Struktur, die die elektrische Leitfähigkeit inhibiert. Die kritische Menge der CNTs unterscheidet sich je nach Matrixmaterial und Herstellungsart der Proben und wird ebenfalls durch die Verteilung der CNTs im Matrixmaterial mitbestimmt. Beispielsweise ist in der Arbeit von Frau Farahi [173] festgestellt worden, dass für  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,877}\text{Ge}_{0,1}\text{Bi}_{0,023}$ , das bis zu 0,5 wt.% CNTs enthält, positive Effekte auf die elektrische Leitfähigkeit erkennbar sind. Mit dem in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Herstellungsverfahren der Presslinge (s. Abschnitt 3.1), das auch die Verteilung der CNTs innerhalb des Matrixmaterials bestimmt, liegt die kritische Menge an CNTs zwischen 0,3 wt.% und 0,5 wt.%. Weiterhin ist zu bemerken, dass die Proben mit 0,5 wt.% CNTs in z-Richtung gemessen, keine charakteristische „W“-Form mehr aufweisen, da die elektrische Leitfähigkeit in dieser Richtung nicht mehr vom Matrixmaterial dominiert wird, sondern vielmehr von den mikrostrukturellen Unterschiede der Probentextur deren negativer Einfluss die elektrische Leitfähigkeit dominiert. Die zusätzliche Menge an CNTs die als Agglomerate vorliegen und zu lokalen Dichteunterschieden in der Probe führt und damit, ähnlich zu den Berichten von Farahi et al, zu einer Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit bei diesen hohen Massenanteilen führt.

Die Tatsache, dass Proben mit 0,5 wt.% CNTs in beide Richtungen geringere elektrische Leitfähigkeiten aufweisen, lässt sich anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 3.7.2 nachvollziehen, die deutlich machen, dass die genutzte Herstellungsmethode zur Ausbildung von Mikrorissen führt und damit bei diesen CNTs-Gehalten nur bedingt für die Herstellung strukturell störungsfreier Presslinge geeignet ist. Welches durch die geringeren Probendichten (s. Tab. 3.7.1) nochmal bestätigt wird. Diese mangelhafte Komprimierbarkeit der CNTs innerhalb der Presslinge, war bereits bei den Proben zu beobachten, die nur 0,3 wt.% CNTs enthalten und fällt in z-Richtung generell stärker aus als in x-Richtung.

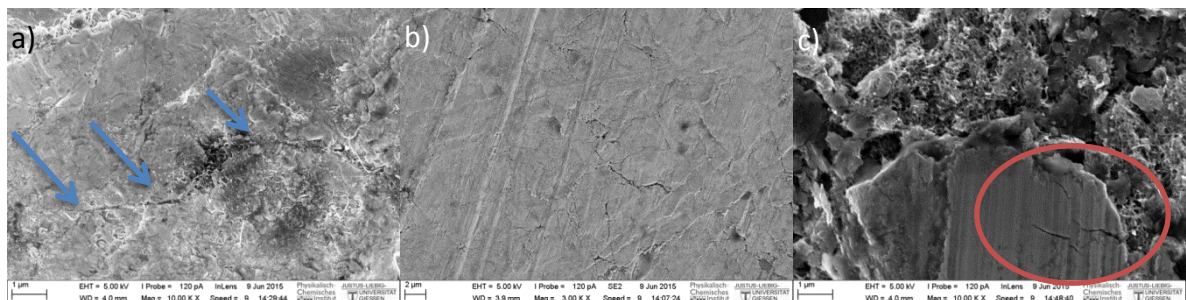


Abb. 3.7.2. REM-Aufnahmen der  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$ -Presslinge a) und b) Aufnahmen der Probenoberfläche in x-y-Ebene c) Aufnahme der Probenoberfläche in x-z-Ebene

In den REM-Aufnahmen der Abb. 3.7.2 a) und b) ist die Oberfläche des Presslings der x-y-Ebene abgebildet. Es ist zu beobachten, dass sich auch in x-Richtung Risse ausbilden, da sich die CNTs nur bedingt kompaktieren lassen. Die Abbildung c) zeigt die Mikrostruktur der

Presslinge in der x-z-Ebene, jedoch muss beachtet werden, dass die Oberflächenstruktur der Proben dieser Ebene nicht realitätsnah abgebildet werden konnte, da die Proben für REM-Aufnahmen geschnitten werden mussten, was eine Verfälschung der Mikrostruktur nach sich zieht. Dennoch lassen sich in der Aufnahme Risse im Material beobachten, die nicht vom Schneiden herrühren (roter Kreis).

Die elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Legierungsgrad für AC-haltige Proben aller untersuchten Gewichtsanteile bei 300 K, sowie der inklusionsfreien Matrixmaterialproben zum Vergleich, sind in der Abb. 3.7.3 dargestellt und es soll evaluiert werden ob, wie bereits bei den CNTs-haltigen Proben beobachtet, eine Erhöhung der inkludierten AC-Mengen von 0,3 auf 0,5 bzw. 0,7 wt.% die anfänglich beobachteten positiven Effekte negiert und zu einer Beeinträchtigung der thermoelektrischen Güte des Materialsystems führen kann.

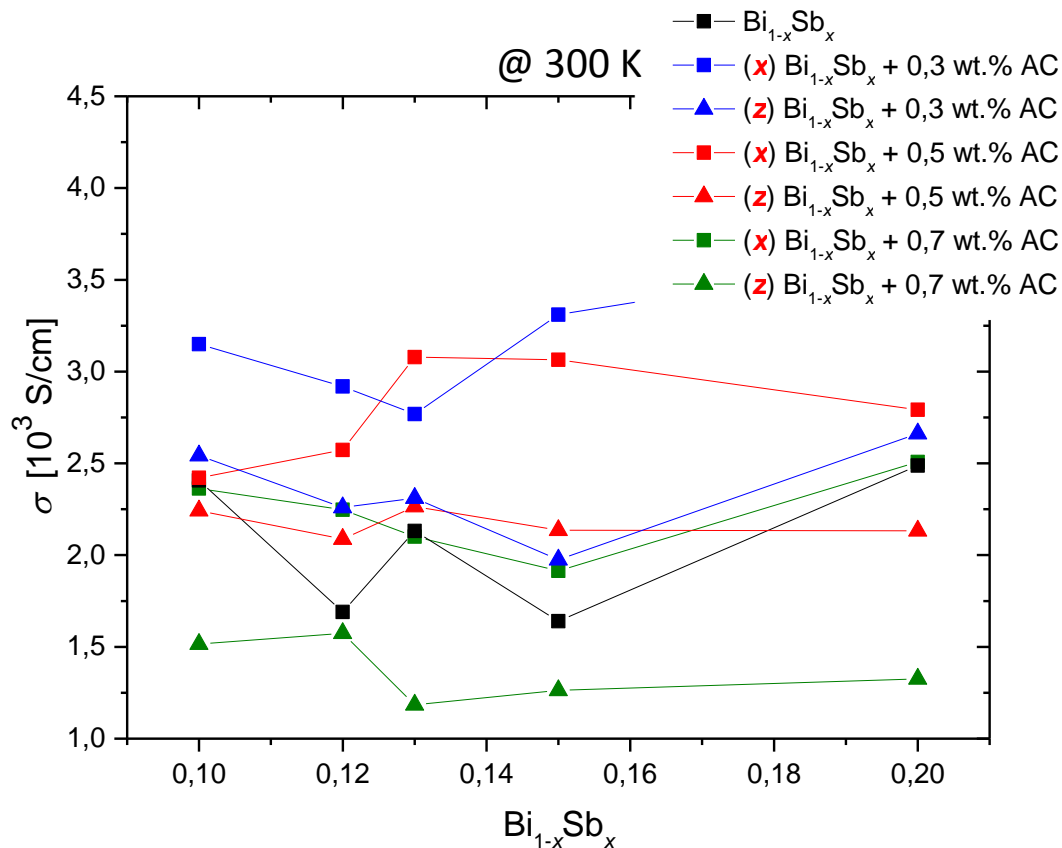


Abb. 3.7.3. Elektrische Leitfähigkeiten der Probenserien  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$ ,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.\% AC}$  und  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,7 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Anhand der Abbildung 3.7.3 lässt sich darstellen, dass der Anisotropieeffekt bei geringen Antimongehalten im Falle einer 0,5 wt.%igen AC-Zugabe etwas stärker ausfällt als bei geringeren Mengen von Inklusionsmaterial. Für die z-Richtung ist in punkto Verlauf zu bemerken, dass die „W“-Form mit steigenden AC-Gehalten, im Vergleich zum inklusionsfreien Pendant, immer schwächer ausgeprägt und für die Kurvenverläufe der Proben mit 0,5 bzw. 0,7 wt.% schließlich kaum noch erkennbar ist. Aus der Auftragung geht schnell hervor,

dass eine Inklusion von 0,7 wt.% AC, und damit ein im Vergleich zu vorangegangenen Serien gesteigerter Anteil der Aktivkohle, zu einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Dabei weist die Probe mit 0,7 wt.% AC sogar noch geringere Leitfähigkeitswerte auf, als das reine Matrixmaterial und die entsprechende Messkurve lässt auch keine typische „W“-Form mehr erkennen. Auch für die x-Richtung gilt, dass bei derart hohen AC-Gehalten die elektrische Leitfähigkeit abnimmt. Ein Grund dafür können die geringen Probendichten sein (s. Tab. 3.7.1). Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die Inklusion von AC nur bis zu einem Massengehalt von 0,5 wt.% von Vorteil ist und optimale Werte der elektrischen Leitfähigkeit nach sich zieht (für 0,3 wt.%); im Falle der CNTs-Inklusion liegt die Grenze bei 0,3 wt.%.

**Tabelle 3.7.1: Dichte der einzelnen CNTs sowie AC-haltigen Proben in Zylinder- und Tablettenform**

	<b>Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> + 0,5 wt.% CNTs</b>				<b>Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> + 0,5 wt.% AC</b>				<b>Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> + 0,7 wt.% AC</b>			
	Tablette		Zylinder		Tablette		Zylinder		Tablette		Zylinder	
	g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%
<b>x = 0,1</b>	8,364	88	7,931	84	8,744	92	8,432	89	8,582	90	8,268	87
<b>x = 0,12</b>	8,153	86	7,914	83	8,575	90	8,369	88	8,274	87	8,003	84
<b>x = 0,13</b>	8,017	86	7,915	84	8,654	92	8,459	90	8,487	90	8,184	87
<b>x = 0,15</b>	8,253	88	8,157	87	8,625	92	8,351	89	8,828	89	7,968	85
<b>x = 0,2</b>	8,312	90	7,958	86	8,582	93	8,288	90	8,167	89	8,121	88

Im Anschluss soll der abschließende Vergleich der Wirkung beider Inklusionsmaterialien im Gewichtsanteil von 0,5 wt.% auf den Parameter der elektrischen Leitfähigkeit vollzogen werden (s. Abb. 3.7.1 und 3.7.3), um zu evaluieren welche der beiden Optionen besser geeignet ist um diesen Parameter zu optimieren. Es ist erkennbar, dass beim direkten Vergleich beider Inklusionsmaterialien Aktivkohle die höheren Werte bedingt, was vermutlich auf die Beschaffenheit und damit einhergehende erhöhte Kompaktierbarkeit somit höhere Probendichte sowie höhere Abriebmengen des Materials, verglichen mit den CNTs, zurückzuführen ist. Die schlechter komprimierbaren Nanoröhren sorgen besonders in z-Richtung für eine nachteilige Veränderung der Mikrostruktur und führen zu einer höheren Konzentration von Defekten, die die Probenmorphologie und damit die Transportvorgänge im Materialsystem stark beeinträchtigen. Diese Tatsache schlägt sich auch in den entsprechenden Kurvenverläufen nieder, so weist etwa der Verlauf der Probe mit 0,5 wt.% AC gemessen in z-Richtung, die typische „W“-Form auf, die hingegen beim entsprechenden Verlauf der CNTs-haltigen Vergleichsprobe ausbleibt (s. Abb. 3.7.1 und 3.7.3).

Beim Vergleich der Werte beider Inklusionsarten für die x-Richtungen fällt auf, dass sich, ausgenommen der Probe mit 20 mol%, alle Proben, die 0,5 wt.% AC enthalten, durch eine höhere elektrische Leitfähigkeit auszeichnen; für die z-Richtung ist Gleiches zu beobachten, jedoch fallen die Unterschiede der Werte größer aus. In Hinblick auf das Potential zur Optimierung der Leitfähigkeit ist die Aktivkohle zu favorisieren, da der Einbau dieses

Materials dahingehend zielführender ist, da er nur einen geringen nachteilhaften Impact auf die Probenmorphologie nach sich zieht.

### 3.7.2. Seebeck-Koeffizient

Die Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei 300 K für CNTs zweier Gewichtsanteile (0,3 und 0,5 wt.%) als Inklusionsmaterial, sowie die Werte inklusionsfreien Matrixmaterials sind Gegenstand der Auftragung in Abb. 3.7.4

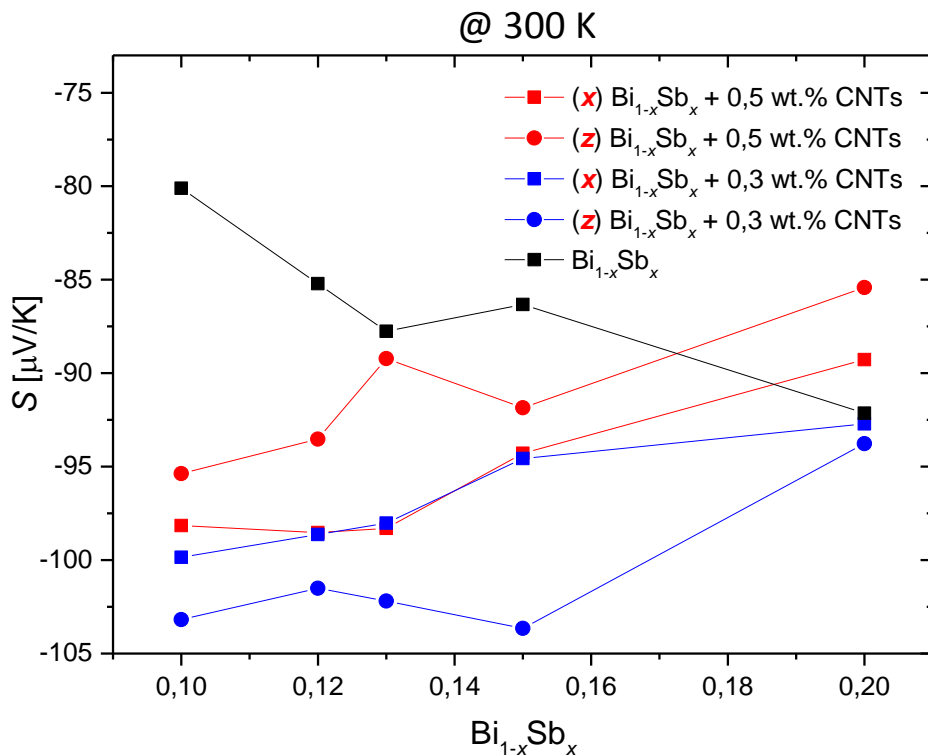


Abb. 3.7.4. Seebeck-Koeffizienten der Probenreihen Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> + 0,3 wt.% CNTs und Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> + 0,5 wt.% CNTs aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Betrachtet man die Abb. 3.7.4 vor dem Hintergrund auftretender Anisotropieeffekte, wird deutlich, dass das Ausmaß dieses Effektes durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Erhöhung des CNTs-Gehaltes (bis 0,5 wt.%), nicht beeinflusst wird und sich damit ähnlich zu dem Anisotropieeffekt bei den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit verhält. Sowohl in Hinblick auf die Leitfähigkeit, als auch auf den Seebeck-Koeffizienten, stellen 0,3 wt.% CNTs-Zugabe die thermoelektrisch zielführendere Option dar. In dieser Auftragung, zeigen die Proben mit 0,3 wt.% CNTs in z-Richtung die betraglich höchsten Seebeck-Koeffizienten und es ist auch erkennbar, dass Proben die 0,5 wt.% CNTs enthalten, in x-Richtung gemessen betraglich höhere Werte aufweisen, als in z-Richtung gemessen. Weiterhin ist zu bemerken, dass sich die Werte von den Proben mit 0,3 und 0,5 wt.% CNTs in x-Richtung gemessen sehr ähnlich sind, woraus abzulesen ist, dass besonders die Proben mit 0,5 wt.% in z-Richtung eine Verschlechterung erfahren, während Messungen entlang der x-Richtung relativ ähnliche Werte hervorbringen. Ursächlich stellen sich auch hier Probenbeschaffenheit und etwaige



auftretende Dichteunterschiede (s. Tab. 3.7.1) dar, die mit zunehmenden CNTs-Gehalten immer größer werden die sich nachteilig auf den Seebeck-Koeffizienten auswirken. Weiterhin kann anhand der Arbeiten von *Y. Zhang et al.* davon ausgegangen werden, dass die CNTs durch ihren *p*-leitenden Charakter, wenn in ausreichendem Mengenanteil vorhanden, den Seebeck-Koeffizienten mitbeeinflusst und besonders bei hohen Mengen der positive Effekt der durch das Elektronenfiltern einhergeht, überlagert wird.[133]

Die Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit vom Legierungsgrad für AC-haltige Proben aller untersuchten Gewichtsanteile bei 300 K, sowie der inklusionsfreien Matrixmaterialproben zum Vergleich, sind in der Abb. 3.7.5 dargestellt und es soll untersucht werden ob, welche Effekte mit der Erhöhung der inkludierten AC-Mengen von 0,3 auf 0,5 bzw. 0,7 wt.% einhergehen.

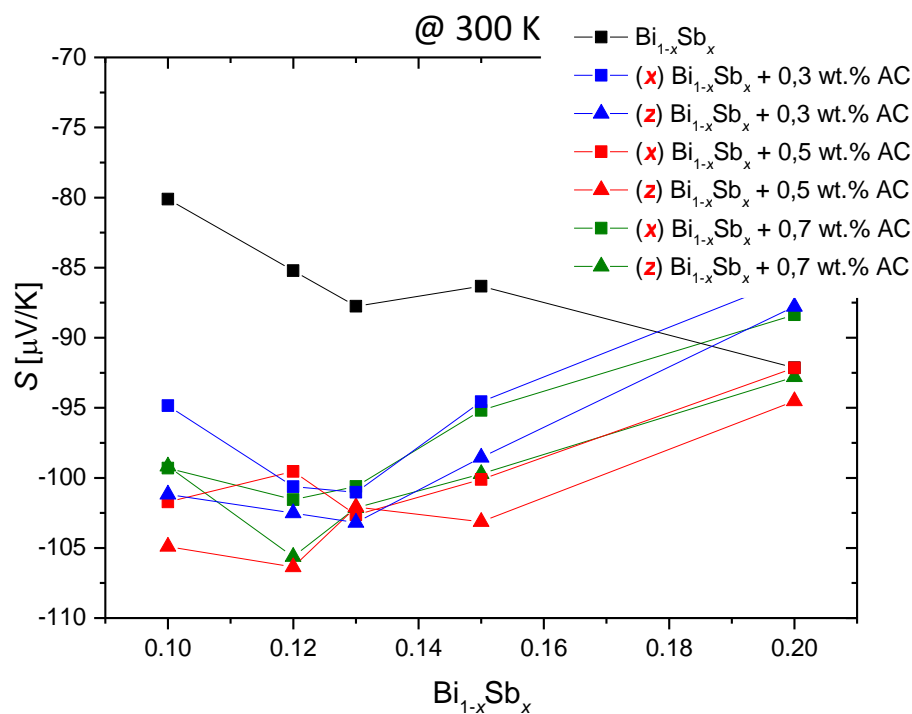


Abb. 3.7.5. Seebeck-Koeffizienten der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$ ,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.\% AC}$  und  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,7 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Die Abbildung 3.7.5 lässt erkennen, dass es im Zuge einer gesteigerten AC-Inklusion von 0,5 bzw. 0,7 wt.% nicht zu einer verstärkten Ausprägung des Anisotropieeffektes kommt und die Differenz der Werte zwischen beiden Messrichtungen weitestgehend unverändert bleibt. Im Hinblick auf den Vergleich aller Inklusionsmengen, zeigt die Auftragung eine andere Besonderheit; es ist deutlich erkennbar, dass sich alle Messkurven der Proben mit 0,3, 0,5 und 0,7 wt.% AC bei einem Antimongehalt von 13 mol%, also dem Bereich in dem die maximale Bandlücke liegt, schneiden und generell ähnliche Seebeck-Koeffizienten bei diesem und den angrenzenden Legierungsgraden aufweisen (-102  $\mu\text{V/K}$ ).

Anders als im Fall von CNTs als Inklusionsmaterial, sind hier bei höheren Inklusionsmengen (bis 0,5 wt.%) auch größere Absolutwerte des Seebeck-Koeffizienten festzustellen,

weswegen die Proben mit 0,5 wt.% AC in dieser Auftragsrichtung (in z-Richtung) die im Betrag höchsten Werte zeigen, daher ist auch bei diesem Parameter durchweg von einem negativen Effekt der 0,7 wt.% AC-Inklusion zu sprechen ist.

Im Anschluss soll der abschließende Vergleich der Wirkung beider Inklusionsmaterialien im Gewichtsanteil von 0,5 wt.% auf den Parameter des Seebeck-Koeffizienten vollzogen werden (s. Abb. 3.7.4 und 3.7.5), um zu evaluieren welche der beiden Optionen besser geeignet ist um diesen Parameter zu optimieren. Im Ergebnis fördert der Vergleich beider Inklusionsmaterialien, ähnlich zu den Erkenntnissen der Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit die Einsicht zutage, dass für die Optimierung des Seebeck-Koeffizienten einer  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Matrix die Inklusion von AC, im Vergleich zur Inklusion von CNTs gleicher Menge, die besseren Ergebnisse mit sich bringt. Die optimierende Wirkung der AC-Inklusion ist dabei bis zu Gewichtsanteilen im Bereich zwischen 0,5 und 0,7 wt.% zu beobachten, während limitierende Menge für thermoelektrisch optimierende Effekte bei CNTs-Inklusionen bereits bei 0,5 wt.% erreicht wird. Weiterhin fällt auf, dass die Proben mit AC-Inklusionen in z-Richtung die höheren Werte aufweist, während es sich beim röhrenartigen Inklusionsmaterial genau entgegengesetzt verhält. Die Inklusionsmaterialien zeigen demnach im Resümee konträre Abhängigkeiten des Seebeck-Koeffizienten von den Messrichtungen, wobei nicht die Messrichtungen an sich von Relevanz ist, sondern die Unterschiede der Probenbeschaffenheit zwischen den zylindrischen und tablettenförmigen Proben.

#### 3.7.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit von Materialien hängt im Besonderen von der Legierungszusammensetzung ab, da durch die Substitution von Bismut- durch Antimonatome lokale Masseunterschiede entstehen, die als Streuzentren fungieren und somit eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit forcieren. Dementsprechend fokussiert sich die folgende Diskussion auf die Wärmeleitfähigkeit der Proben in Abhängigkeit ihrer Legierungszusammensetzung bei 300 K, die in der Abbildung 3.7.6, im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial, visualisiert wurde.

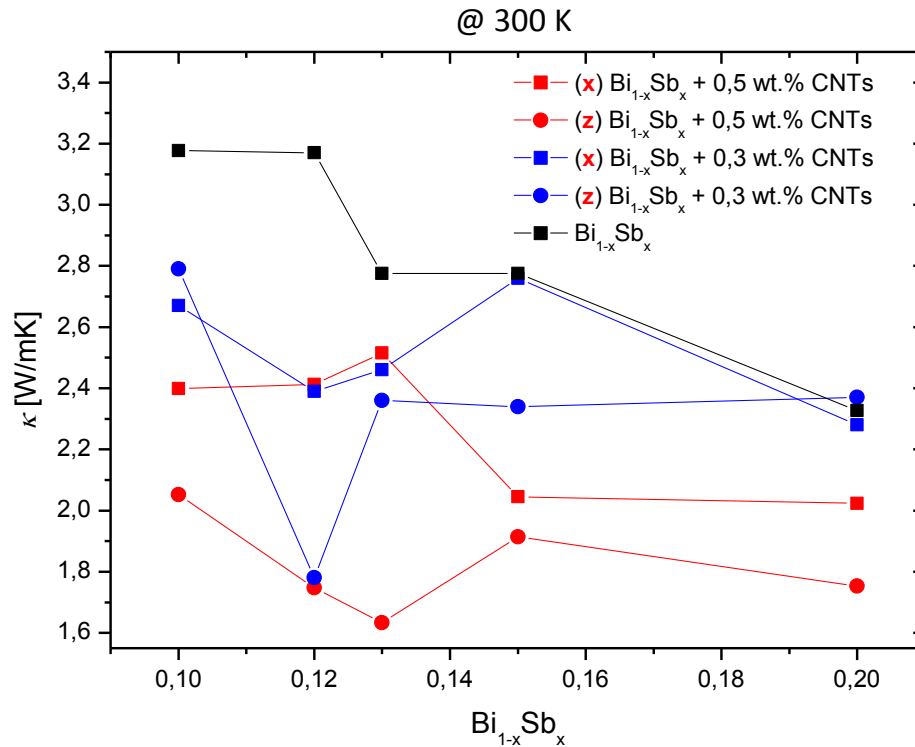


Abb. 3.7.6. Wärmeleitfähigkeit der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% CNTs}$  und  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.\% CNTs}$  aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Die Auftragung in der Abb. 3.7.6 verdeutlicht die Bedeutung des Inklusionsmaterials für die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit anschaulich, denn sie zeigt, dass die inklusionsfreien Proben durchschnittlich die höchsten Leitfähigkeiten aufweisen. Als Folge einer Zugabe von 0,3 wt.% CNTs lässt sich eine beträchtliche Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit, v.a. bei geringen Antimongehalten, erzielen; in diesen Bereichen niedrigen Legierungsgrades stellt sich der Einfluss den die CNTs verglichen mit dem Einfluss der Legierungszusammensetzung als majoritär dar.

Wie bei vorangegangenen Messungen, ist auch hier deutlich ein Anisotropieeffekt zu erkennen und Messungen in z-Richtung liefern, wie bei der elektrischen Leitfähigkeit, geringere Werte, als die x-Richtung. Die Proben mit 0,5 wt.% CNTs zeigen dabei in Bereichen geringer Antimongehalten größere Anisotropieeffekte, als die Proben mit 0,3 wt.% CNTs. In Übereinstimmung mit den Messergebnissen der elektrischen Leitfähigkeiten für Proben mit 0,5 wt.% CNTs, weisen diese Proben in z-Richtung gemessen, auch die geringeren Wärmeleitfähigkeiten auf.

Wird der Anteil der CNTs auf 0,5 wt.% erhöht, steigt in der Folge u.a. auch die Zahl der extrinsischen Störstellen, die als Inhibitoren für den Transport der Phononen fungieren. Im Zuge der CNTs-Inklusion im Materialsystem kommt es zur Installation verschiedener Störstellenarten, sowie einer Verringerung der Probendichte (s. Tab. 3.7.1); Phononen können demnach z.B. an den Grenzflächen zwischen Matrixmaterial und seinen Korngrenzen (intrinsisch) oder den CNTs-Grenzflächen direkt, die auch als Defekte (extrinsisch) beschrieben werden können, gestreut werden. Ein weiteres potentiellles Streuzentrum extrinsischer Natur ist in den Hohlräumen der Nanoröhren verortet, die als lokale

Massenunterschiede fungieren und die Zahl der Störstellen im System weiter steigern. Es ist festzuhalten, dass die Erhöhung des CNTs-Gehaltes von 0,3 wt.% auf 0,5 wt.% nur bei dem Parameter der Wärmeleitfähigkeit noch eine positive Wirkung erkennen lässt und demnach die kritische Masse der CNTs für die Reduktion phononischer Transportprozesse größer ist, als bei den anderen untersuchten Parametern.

Die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Legierungsgrad für AC-haltige Proben aller untersuchten Gewichtsanteile bei 300 K, sowie der inklusionsfreien Matrixmaterialproben zum Vergleich, sind in der Abb. 3.7.7 dargestellt und es soll untersucht werden ob, welche Effekte mit der Erhöhung der inkludierten AC-Mengen von 0,3 auf 0,5 bzw. 0,7 wt.% einhergehen.

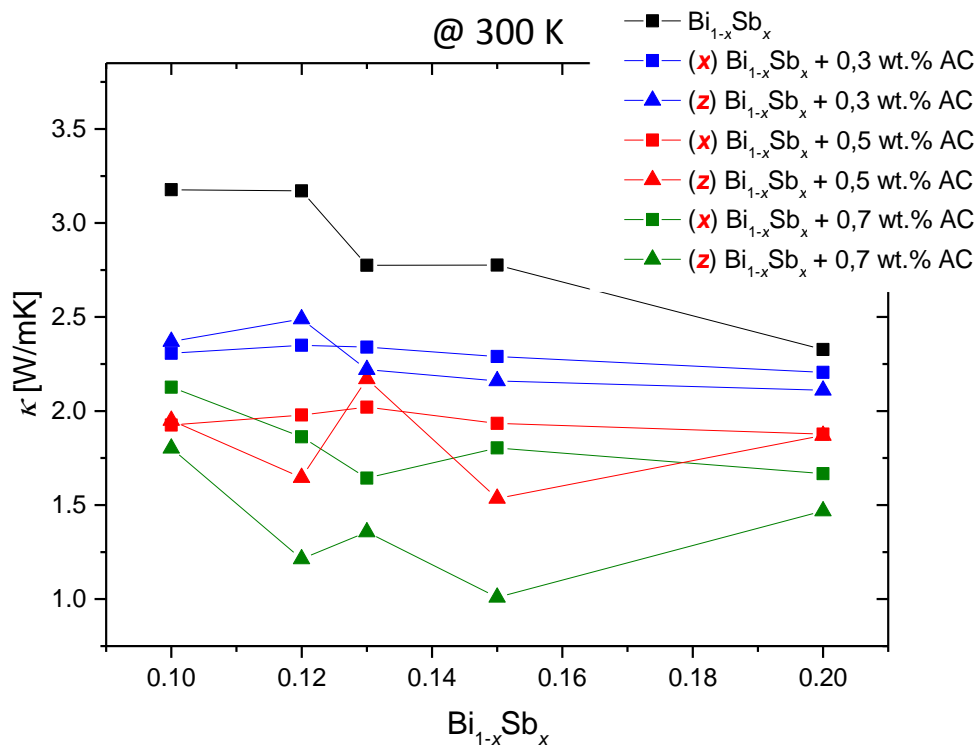


Abb. 3.7.7. Wärmeleitfähigkeiten der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$ ,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.\% AC}$  und  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,7 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Die Abbildung 3.7.7 verdeutlicht, welchen Einfluss das Inklusionsmaterial AC auf die Wärmeleitfähigkeit ausübt und zeigt, dass sich eine beachtliche Differenz der Werte inklusionsfreier Proben, verglichen mit Proben die AC enthalten, einstellt. Mit einem relativ geringen Anteil (0,3 wt.% AC) kann so z.B. bei der Probe mit 10 mol% Antimon eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit um 25 %, bei einer Masse von 0,5 wt.% AC, sogar um 40 %, erzielt werden. Die Werte für Proben mit 0,7 wt.% AC liegen noch weiter darunter, weswegen hier eine mit steigenden Inklusionsmengen durchweg positive Wirkung der Aktivkohle und der damit eingebrachten extrinsischen Störstellen auf die Wärmeleitfähigkeit attestiert werden kann. Bei genauer Betrachtung der Messkurven in z-Richtung geht hervor, dass die Kurven der Proben mit 0,5 wt.% und 0,7 wt.% AC dieselbe Abhängigkeit von der

Legierungszusammensetzung aufweisen. Der einzige Unterschied beider Messkurven liegt in den Absolutwerten, diese sind für die Proben mit 0,7 wt.% AC geringer als für 0,5 wt.% AC.

Es ist bekannt, dass durch die weitere Zugabe von Inklusionsmaterial die Stabilität der Probe abnimmt und immer mehr Mikrorisse im Material entstehen, die den Wärmetransport inhibieren, so gilt zu beachten, dass die Proben mit 0,7 wt.% AC mit 84 - 88 % für Zylindrische Proben und 87 - 90 % für tablettenförmige Proben der röntgenographischen Dichte wesentlich geringere Dichten aufweisen, als Proben mit niedrigeren Massenanteilen. Diese Beobachtung wurde auch bei der elektrischen Leitfähigkeit gemacht. Dort hatten die Proben mit 0,7 wt.% AC in z-Richtung die geringsten elektrischen Leitfähigkeiten; In x-Richtung sind ebenfalls die Proben mit 0,7 wt.% AC tendenziell die schlechtere Wahl. Die inklusionshaltigen Proben zeigen dabei lediglich eine geringe Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung.

Im Anschluss soll der abschließende Vergleich der Wirkung beider Inklusionsmaterialien im Gewichtsanteil von 0,5 wt.% auf den Parameter der Wärmeleitfähigkeit vollzogen werden (s. Abb. 3.7.6 und 3.7.7), um zu evaluieren welche der beiden Optionen besser geeignet ist um diesen Parameter zu optimieren. Beim Vergleich beider Inklusionsmaterialien in x-Richtung lässt sich zusammenfassend feststellen, dass die Werte für die Wärmeleitfähigkeit durch das Inkludieren von 0,5 wt.% AC stärker reduziert werden, als durch den Einbau von 0,5 wt.% CNTs (im Vergleich mit dem Matrixmaterial). Für die x-Richtung kann beobachtet werden, dass sich die entsprechende Messkurve der AC-haltigen Proben mit 0,5 wt.% insgesamt homogener verhält, als der entsprechende Verlauf der CNTs-haltigen Proben (s. Abb. 3.7.6 und 3.7.7). Dabei ist wichtig zu betonen, dass die Messung der thermischen Diffusivität, basierend auf der zufälligen Verteilung des Inklusionsmaterials in der Probe, variierende Ergebnisse liefern kann. In Abhängigkeit des Verhältnisses von Inklusion- und matrixmaterial des von dem Xenonlaser bestrahlten Probenausschnittes, kann es zu Ergebnissen kommen die dazu führen können den Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Wärmeleitfähigkeit zu unterschätzen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Auswertungen der beiden vorangegangenen Parametern, lässt sich bei der Wärmeleitfähigkeit keines der Inklusionsmaterialien als durchgängig bessere Option identifizieren, vielmehr muss zwischen den einzelnen Legierungsgraden differenziert werden. Bei einer Legierungszusammensetzung von 13 und 20 mol% Antimon ist durch die Zugabe von CNTs die stärkste Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit zu erzielen, während bei Antimongehalten von 10, 12 und 15 mol% Antimon AC das geeignetere Inklusionsmaterial darstellt. Ähnlich differenziert, ist auch der Vergleich der Ergebnisse beider Messrichtungen zu betrachten; für die x-Richtung liefert die AC-Inklusion durchgängig bessere Werte als das Vergleichsmaterial, jedoch gilt es bei der z-Richtung zu differenzieren, bei welchen Legierungszusammensetzungen und mit welchem der beiden Inklusionsmaterialien die größte Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden kann.

### 3.7.4. Thermoelektrische Gütezahl $ZT$

Die thermoelektrischen Gütezahlen in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei 300 K für CNTs zweier Gewichtsanteile (0,3 und 0,5 wt.%) als Inklusionsmaterial, sowie die Werte inklusionsfreien Matrixmaterials sind Gegenstand der Auftragung in Abb. 3.7.8

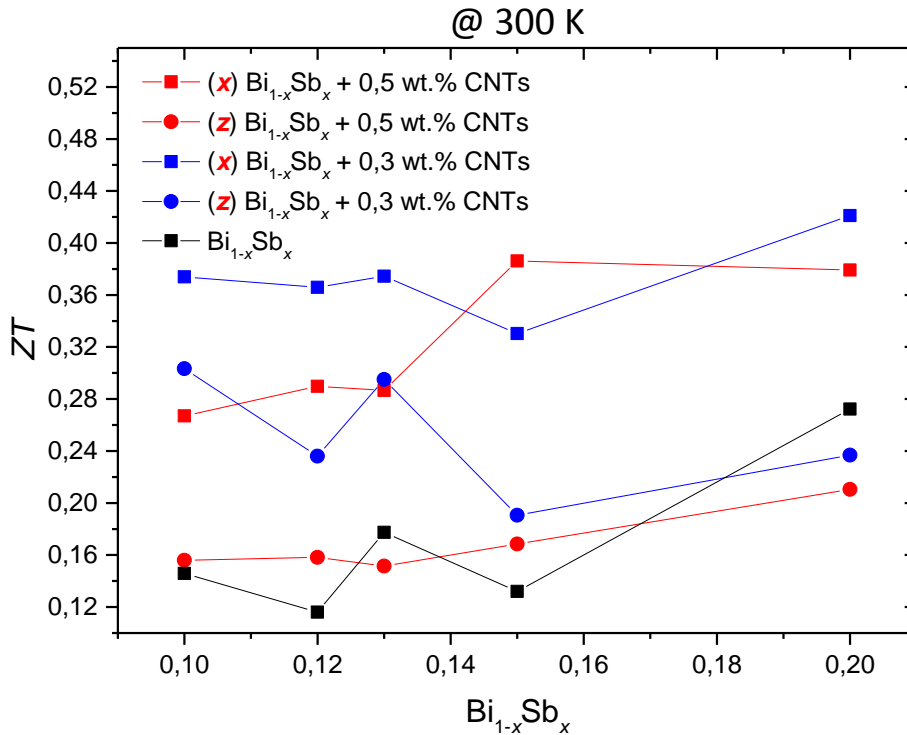


Abb. 3.7.8. Thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  der Probenreihen  $Bi_{1-x}Sb_x + 0,3$  wt.% CNTs und  $Bi_{1-x}Sb_x + 0,5$  wt.% CNTs aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Die Abb. 3.7.8 veranschaulicht gut die Bedeutung der zugesetzten CNT-Menge für die resultierenden  $ZT$ -Werte, denn sie lässt erkennen, dass in z-Richtung gemessene Proben mit 0,5 wt.% CNTs bei allen Legierungszusammensetzungen niedrigere  $ZT$ -Werte annehmen, als die Vergleichsproben geringeren CNTs-Gehaltes. Mit einem Wert von  $ZT = 0,42$  bei 300 K ist der maximale  $ZT$ -Wert dieser Auftragung der Probe  $Bi_{0,8}Sb_{0,2} + 0,3$  wt.%, in x-Richtung gemessen, zuzuordnen.

Es ist auch zu erkennen, dass die Proben mit 0,5 wt.% CNTs in z-Richtung nicht dieselbe Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung zeigen, wie Messungen entlang der x-Richtung und demnach keine typische „W“-Form im Kurvenverlauf erkennen lassen, die noch bei inklusionsfreien Proben bzw. jenen mit 0,3 wt.% CNTs zu beobachten ist. Für Messungen entlang der z-Richtung kann demnach festgestellt werden, dass bei niedrigen Inklusionsmassen die verschiedenen Transportparameter hauptsächlich vom Matrixmaterial dominiert werden. Ab bestimmten CNTs-Gehalten weichen die Kurvenverläufe der Transportparameter von dem des Matrixmaterials ab. Für Messungen entlang der x-Richtung ist festzustellen, dass die Proben mit 0,5 wt.% CNTs die geringeren  $ZT$ -Werte aufweisen, als

Proben geringerer CNTs-Inklusionsmassen; eine Ausnahme dieser Regel stellt hierbei die Probe mit 15 mol% Antimon dar.

Die thermoelektrischen Gütefaktoren  $ZT$  in Abhängigkeit vom Legierungsgrad für AC-haltige Proben aller untersuchten Gewichtsanteile bei 300 K, sowie der inklusionsfreien Matrixmaterialproben zum Vergleich, sind in der Abb. 3.7.9 dargestellt und es soll untersucht werden ob, welche Effekte mit der Erhöhung der inkludierten AC-Mengen von 0,3 auf 0,5 bzw. 0,7 wt.% einhergehen.

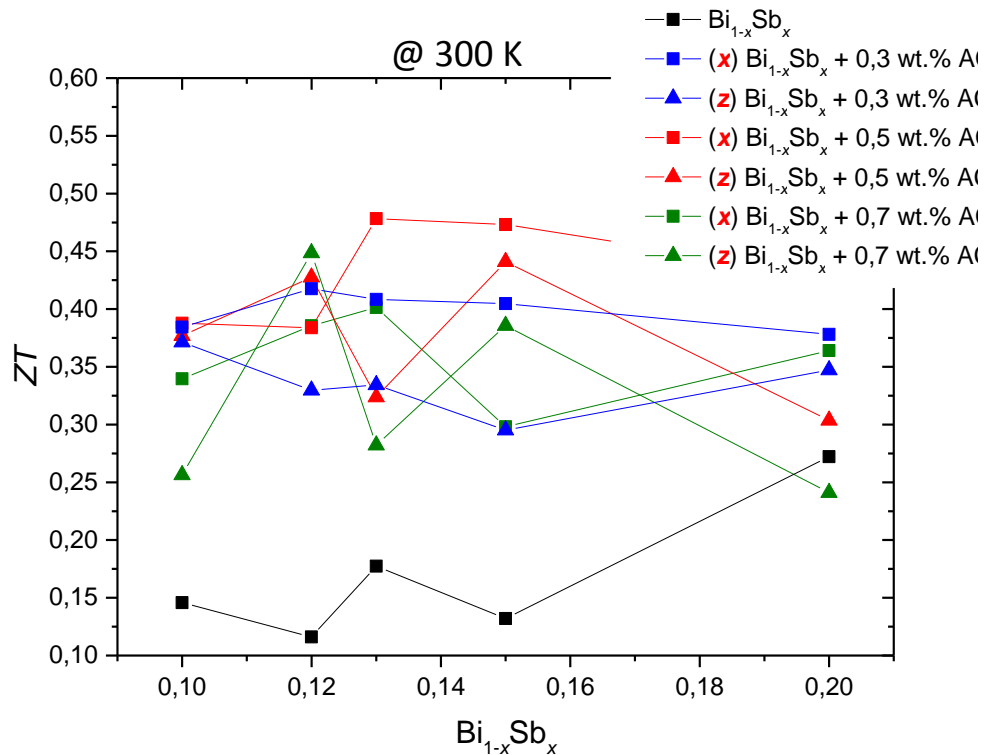


Abb. 3.7.9. Thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.\% AC}$ ,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.\% AC}$  und  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,7 \text{ wt.\% AC}$  aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

In der Auftragung ist, anhand der charakteristischen „W“-Form, erkennbar, dass inklusionsfreie Proben sowie Proben mit 0,3 wt.% AC, die in z-Richtung gemessen wurden, ähnliche Abhängigkeiten von der Legierungszusammensetzung zeigen. Bei Erhöhung der Inklusionsmasse auf 0,5 wt.% ist, trotz der gleichen Messrichtung, diese Abhängigkeit vom Antimongehalt nicht mehr zu beobachten und der Verlauf der Werte unterscheidet sich von den anderen Verläufen. Für die Kurvenverläufe der Proben mit 0,7 wt.% stellt sich der Verlauf besonders chaotisch dar und ist von vielen steilen An- und Abstiegen gekennzeichnet. Generell ist zu beobachten, die  $ZT$ -Werte der Proben mit 0,5 wt.% AC, mit Ausnahme der Probe mit 12 mol% Antimon, höher sind, als die der Proben mit 0,7 wt.% AC. Der  $ZT$ -Wert der Probe  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2} + 0,7 \text{ wt.\% AC}$  in z-Richtung liegt sogar unter dem der inklusionsfreien Vergleichsprobe gleicher Legierungszusammensetzung. In x-Richtung sind die  $ZT$ -Werte der Proben mit 0,7 wt.% AC durchweg niedriger, als die  $ZT$ -Werte der Proben mit 0,5 wt.% AC.

Im Anschluss soll der abschließende Vergleich der Wirkung beider Inklusionsmaterialien im Gewichtsanteil von 0,5 wt.% auf den thermoelektrischen Gütefaktor vollzogen werden, um zu evaluieren welche der beiden Optionen besser geeignet ist um diesen Parameter zu optimieren. Zusammenfassend kann die Inklusion von AC bis zu 0,5 wt.% als zielführend für thermoelektrische Anwendungen eingestuft werden, während sich bei der Inklusion von CNTs die positive Wirkung bereits bei Inklusionsmengen von über 0,3 wt.% umzukehren beginnt. Die kritische Masse der AC-Inklusion liegt, diesen Ergebnissen zufolge, über 0,5 wt.%, soll jedoch an dieser Stelle nicht präziser bestimmt werden. Durch die Möglichkeit einer leichteren Verarbeitung der AC verglichen mit CNTs, kommt es in der mikrostrukturellen Sphäre zur geringeren Abundanz von Defekten, die die Transportprozesse inhibieren könnten, was hinsichtlich der erreichbaren  $ZT$ -Werte für eine bessere Eignung von Aktivkohle als Inklusionsmaterial in dem untersuchten Materialsystem plädiert. Den höchsten  $ZT$ -Wert in dieser Arbeit hat die Probe  $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$  + 0,5 wt.% AC in x-Richtung mit einem Wert von  $ZT = 0,47$  bei 300 K.

Tab. 3.7.4.  $ZT$ -Werte der 0,3 bzw. 0,5 wt.% haltigen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Probenserien beider Inklusionsmaterialien bei 300 K. Die roten Zahlen geben die im Rahmen der Arbeit erzielten Maximalwerte wieder.

Bi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub>	+ 0,3 wt.% CNTs		+ 0,3 wt.% AC		+ 0,5 wt.% CNTs		+ 0,5 wt.% AC		+ 0,7 wt.% AC		
	X-	Z-	X-	Z-	X-	Z-	X-	Z-	X-	Z-	
Richtung											
ZT @ 300 K											
0,1	0,146	0,374	0,303	0,385	0,371	0,267	0,156	0,387	0,377	0,339	0,256
0,12	0,116	0,366	0,237	0,417	0,329	0,289	0,159	0,384	0,427	0,385	0,448
0,13	0,177	0,375	0,295	0,408	0,334	0,287	0,152	0,478	0,323	0,401	0,282
0,15	0,132	0,331	0,192	0,405	0,296	0,385	0,168	0,473	0,441	0,298	0,385
0,2	0,272	0,421	0,237	0,378	0,347	0,379	0,21	0,429	0,304	0,364	0,241

Die Tabelle 3.7.4 stellt die in der Auswertung diskutierten  $ZT$ -Werte aller Probenserien in kompakter Form, verglichen mit den Werten des reinen Matrixmaterials zusammen und ermöglicht einen schnellen Überblick über die Eignung der entsprechenden Materialsysteme bzw. Inklusionsmaterialien zur Erreichung des formulierten Ziels der Arbeit und fasst die erzielten Verbesserung gegenüber dem Matrixmaterial zusammen.



## **4. Kugelgemahlene $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel mit Kohlenstoffnanoröhren- und Aktivkohleinkclusionen**

Die in diesem Kapitel diskutierten Proben unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Morphologie und Probenstabilität wesentlich von den zuvor thematisierten, da sie über einen alternativen Syntheseweg prozessiert worden sind. Durch gemeinsames Mahlen von Inklusions- und Matrixmaterial wurden die Nanoröhren bzw. Aktivkohle zum Einen gleichmäßiger im Matrixmaterial verteilt und erfuhren, verglichen mit der zuvor beschriebenen Syntheseoption, zum Anderen eine Verkleinerung. Weiterhin soll eine Änderung der Probenmorphologie die Annahme aus Abschnitt 3.3.1 verifizieren, nach der die Abriebprozesse graphenartigen Materials von den CNTs-Agglomerationen zu einer erhöhten Relaxationszeit der Ladungsträger und damit zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit führen. Ein weiteres Motiv für eine Variation der Herstellungsmethode stellt das Bestreben dar, die auftretenden Anisotropieeffekte zu verstehen. Mit 0,5 wt.% CNTs/AC ist die Menge des Inklusionsmaterials der Proben die gleiche wie bei einigen der vorangegangenen, wodurch die Herstellungsvariante als der einzige geänderte Parameter verbleibt. Im Mittelpunkt der Untersuchung sollen dabei die Aspekte der Mikrostruktur als Ursache der Anisotropieeffekte, sowie des Einflusses der Homogenität des Inklusionmaterials stehen.

### **4.1. Synthese von kugelgemahlenen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit Kohlenstoffnanoröhren- und Aktivkohleinkclusionen (Synthese B)**

Es wurden fünf nanoskalige  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen (mit  $x = 0,1; 0,12; 0,13; 0,15; 0,2$ ) hergestellt (Bi: Alfa Aesar, 99,5 % Reinheit und Sb: Roth, 99,5 % Reinheit). Dazu wurden entsprechende Massen des Matrix-, sowie des Inklusionsmaterials gleichzeitig in den Mahlbehälter aus Edelstahl überführt und unter Schutzgasatmosphäre mit einem Kugel-Pulver-Verhältnis von 7,5 : 1 für 20 Stunden bei 450 rpm gemahlen. Unter Berücksichtigung des angestrebten Kugel-Pulver-Verhältnisses wurden je Synthesegang 2,16 g Matrixmaterial in Kombination mit der erforderlichen Menge Inklusionsmaterials eingewogen. Um die Proben auf etwaige Anisotropie zu untersuchen, wurden für jeden Pressling acht Synthesevorgänge durchgeführt. Schließlich erfolgte die Entnahme des Pulvers unter Schutzgas und dessen Überführung in ein Schlenkrohr, gefolgt von einem 17-stündigen Tempern bei 250 °C unter mildem Argonstrom. Die entstandenen Mischungen wurden anschließend zwei Stunden lang mit 10 Tonnen Druck (780 MPa) bei 50 °C in Tablettenform gepresst. Der Pressling wurde anschließend mit dem Mörser zerkleinert. Das dabei entstandene Pulver wurde nochmals für 3 Stunden bei 50 °C mit einer Presskraft von 10 Tonnen (780 MPa) gepresst. In einem Röhrenofen und einer darin eingestellten Argonatmosphäre wurden die Tabletten dann schließlich 17 Stunden bei 250 °C getempert

## 4.2. Strukturelle Eigenschaften von kugelmahlenen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln mit 0,5 wt.% Inklusionsmaterial CNTs/AC

Die folgenden Röntgenpulverdiffraktogramme der Abb. 4.2.1 der kugelmahlenen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen + 0,5 wt.% CNTs/AC ( $x = 0,1; 0,12; 0,13; 0,15; 0,2$ ) vermitteln einen ersten Eindruck über die strukturelle Beschaffenheit der Proben. Ein Vergleich der Reflexlagen mit den Literaturdaten von Bismut und Antimon zeigt, dass alle synthetisierten Phasen einphasig vorliegen. Weiterhin ist wie erwartet, dass es hinsichtlich Anzahl oder Art der Reflexe trotz der Messung kohlenstoffhaltigen Inklusionsmaterials keine Veränderung auftrat, was darauf hindeutet, dass es zu keinerlei strukturellen Veränderungen des Matrixmaterials kam und die Kohlenstoffatome demnach nicht in das Kristallgitter eingebaut wurden.

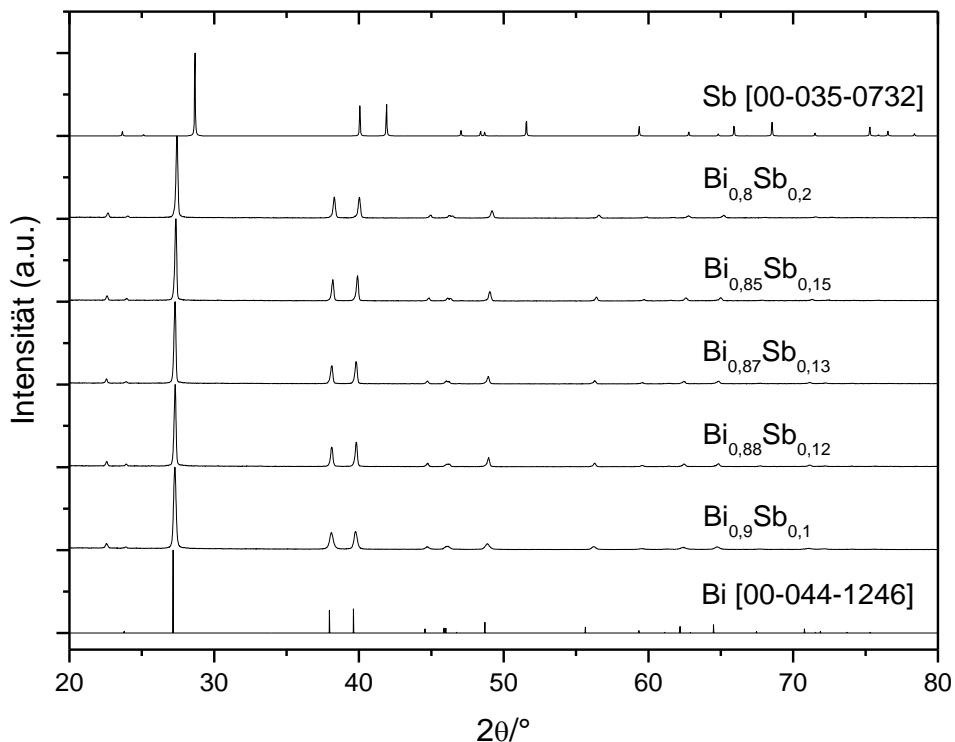
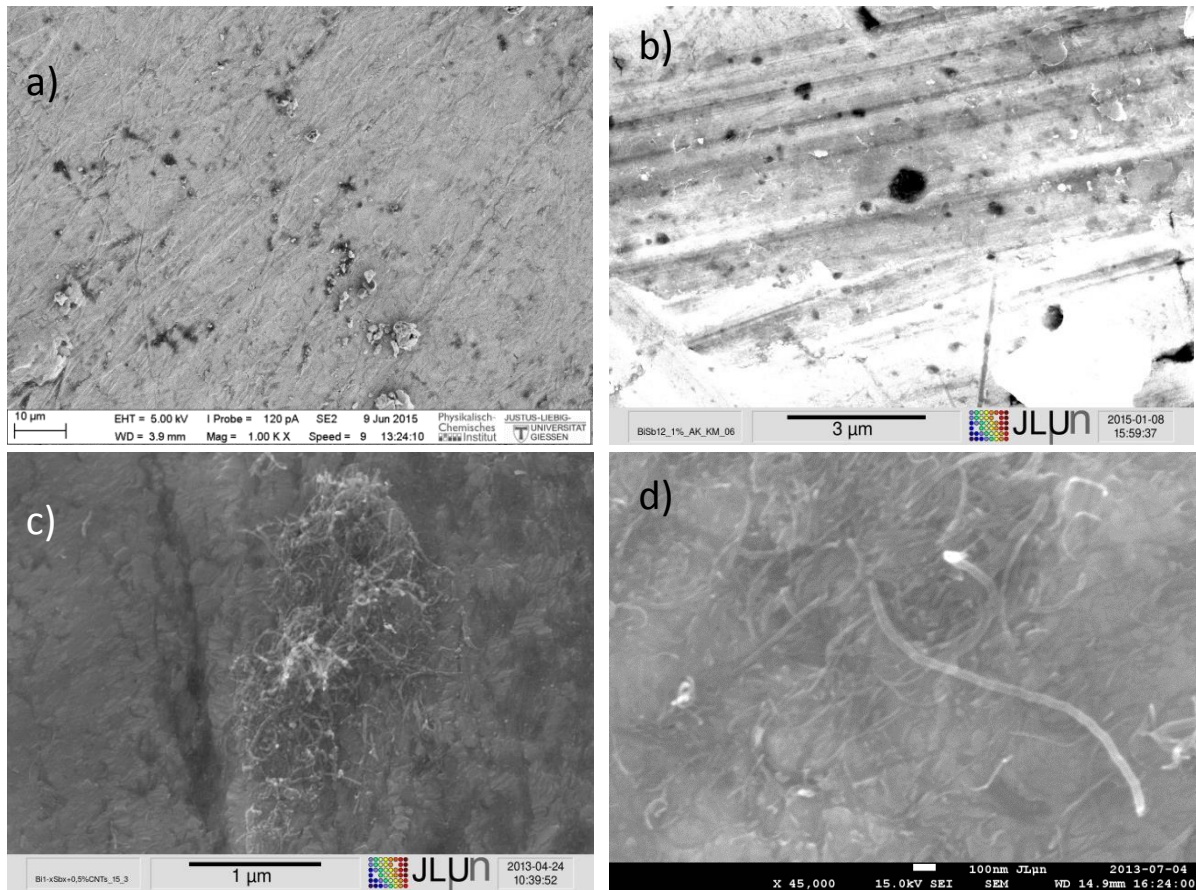


Abb. 4.2.1. Röntgenpulverdiffraktogramme kugelmahlener  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit 0,5 wt.% CNTs/AC der verschiedenen Legierungszusammensetzungen im Vergleich zu den Literaturdaten von Bismut [00-044-1246] und Antimon [00-035-0732].

Als nächstes sollen die mikrostrukturellen Gegebenheiten kugelmahlenen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  + 0,5 wt.% CNTs/AC Proben anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 4.2.2 untersucht werden.



**Abb. 4.2.2.** REM-Aufnahmen der  $x$ - $y$ -Ebene zweier Proben kugelmahlener  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen mit a) und b) + 0,5 wt.% AC, sowie c) und d) + 0,5 wt.% CNTs

Die REM-Aufnahmen verdeutlichen den Einfluss der Synthesemethode auf die mikrostrukturellen Eigenschaften der Probe, so favorisiert die erste Variante die Ausbildung größerer Agglomerate des Gastmaterials, die teilweise netzwerkartig verbunden und ungleichmäßig verteilt vorliegen (s. Abb. 3.3.3), während die zweite Herstellungsmethode in einer homogenen Verteilung bedeutend kleinerer Gastmaterialpartikel resultiert. Durch das gemeinsame Mahlen mit dem Matrixmaterial werden die Partikel des Gastmaterials derartig verkleinert, dass sich die Dimensionen der zu beobachtenden Agglomerationen drastisch verringert und stattdessen das Vorliegen vereinzelter Nanoröhren vermehrt zu beobachten ist.

### 4.3. Vergleichende Gegenüberstellung der thermoelektrischen Eigenschaften beider Syntheserouten für beide Inklusionsmaterialien

Im Anschluss sollen die thermoelektrischen Parameter Gegenstand der Diskussion sein, wobei der Fokus auf der vergleichenden Gegenüberstellung beider Herstellungsverfahren verbleibt. Alle hier untersuchten Proben wiesen Inklusionsanteile von 0,5 wt.% auf und unterscheiden sich lediglich in der in Kap. 3.1 und 4.1 beschriebenen Methode zur Probenherstellung.

#### 4.3.1. Elektrische Leitfähigkeit

In der Abb. 4.3.1 sind die elektrischen Leitfähigkeiten von Probenserien mit 0,5 wt.% CNTs beider Syntheserouten (Synthese A und B) in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung bei 300 K, im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial, dargestellt.

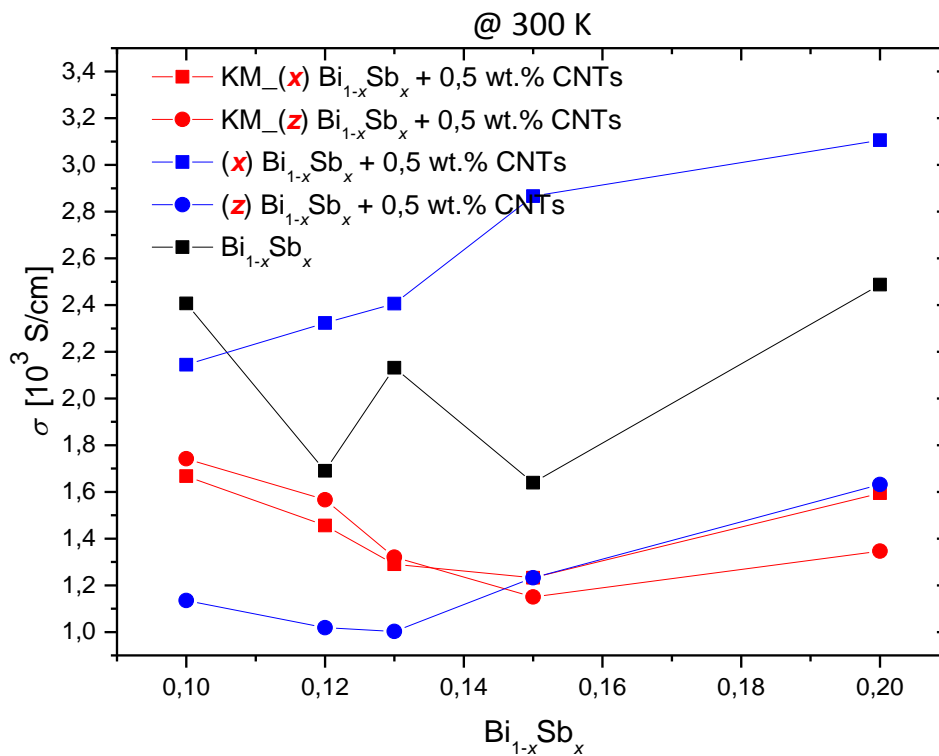


Abb. 4.3.1. Elektrische Leitfähigkeit der Probenserien  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  beider Syntheserouten (Synthese A und B) aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Aus der Auftragung gehen klar erkennbar unterschiedliche Abhängigkeiten von der Legierungszusammensetzung hervor, die, wie zu zeigen sein wird, auf die unterschiedlichen Strukturen, die sich in Verbindung mit dem jeweiligen Syntheseweg bilden, zurückgeführt werden können. Wie zuvor beschrieben, zeichnen sich Proben der Synthese A durch einen starken Anisotropieeffekt aus, der in geringem Maß auf mikrostrukturelle Risse infolge mangelnder Kompaktierbarkeit der CNTs in Erscheinung trat, wobei der Hauptgrund eher in

den großen Dichteunterschieden und den damit einhergehenden Unterschieden der mikrostrukturierten Textur zu vermuten ist. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die kugelmahlenen Vergleichsproben (Synthese B) durch Werte aus die im Rahmen der üblichen Schwankungen liegen, also isotrope Verhältnisse anzeigen. Zwischen den beiden Probenformen liegen nur geringe Dichteunterschiede vor (s. Tab. 4.3.1).

Die Werte der Leitfähigkeit korrespondieren weitestgehend mit dem Verlauf der Bandlücke. Die Kurvenverläufe der Proben beider Herstellungsmethoden (Synthese A und B) zeigen darüber hinaus nicht mehr die, zuvor als charakteristisch identifizierte, „W“-Form. Neben der Kurvengestalt unterscheiden sich auch die Absolutwerte der Proben aus Synthese B, deren gleichmäßigere und feinere Verteilung des Inklusionsmaterials hier ihre negative Auswirkung zeigt. Zusammenfassend lässt sich also der Wahl der Herstellungsmethode ein enormer Einfluss attestieren.

Die folgende Abb. 4.3.2 stellt die elektrischen Leitfähigkeiten der kugelmahlenen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0.5 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  Proben (Synthese B) und ihrer Pendanten der ersten Syntheseroute (Synthese A), in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung bei 300 K dar.

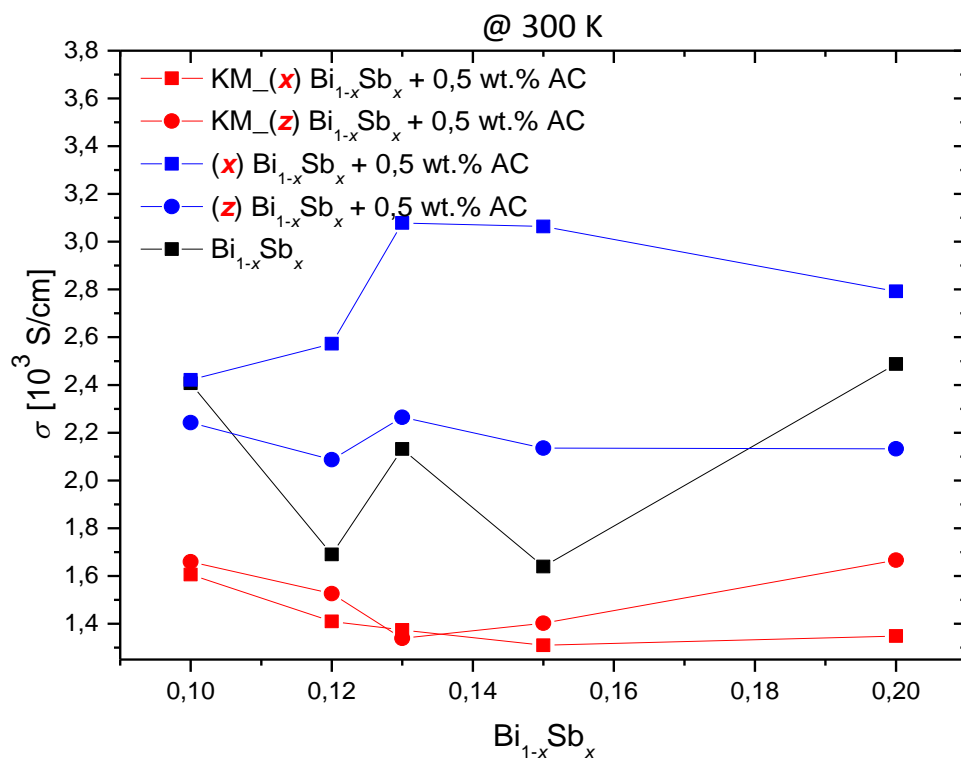


Abb. 4.3.2. Elektrische Leitfähigkeit der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0.5 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  beider Syntheserouten (Synthese A und B) aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial

Aus der vergleichenden Gegenüberstellung der Leitfähigkeiten der Proben beider Syntheserouten (Synthese A und B), stellt sich die Probenreihe der Synthese B als deutlich reduziert heraus, da die entsprechenden Werte, teilweise mit großer Differenz, sogar unter denen des reinen Matrixmaterials liegen. Ursächlich für die teilweise sehr niedrigen Werte könnten dabei die homogen verteilten Abriebpartikel sein, die sich bei dieser Herstellungsvariante in

größeren Mengen und schon während des gemeinsamen Kugelmahlens von Matrix- und Inklusionsmaterial lösen und gegebenenfalls filmartig auf den Partikeln ablagern. Diese Ablagerungen können mutmaßlich mechanisch verspannte Partikel nicht an der Relaxation hindern, dürften aber eine erhebliche Beeinträchtigung von Rekristallisations- und Kornwachstumsprozessen mit sich bringen. Ausserdem ist davon auszugehen, dass der graphenartige Abrieb nicht nur oberflächlich auftritt sondern sich auch zwischen den Partikeln einlagert. Diese Einlagerung geschieht dabei durch das Entstehen freier Oberflächen während des Mahlens, mit denen sich zunächst Abriebpartikel und anschließend andere Nanopartikeln zusammenlagern können. So entstehen zusammengelagerte Nanokristallite mit eingebauten Abriebpartikeln in den etwaigen Hohlräumen und damit eine Mikrostruktur die sich wesentlich von der ersten Herstellungsmethode (Synthese A) absetzt. Ein weiterer Aspekt ist, dass durch die Zerkleinerung des Inklusionsmaterials, und seinen inhärenten Korngrenzen, zwangsläufig die Zahl dieser Korngrenzen ansteigt. Zusammenfassend kann also eindeutig die überlegende Eignung der Probenserien erster Herstellungsvariante (Synthese A) für die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit, besonders für Messungen in x-Richtung attestiert werden, wobei der Wahl des Syntheseweges, wie zu zeigen sein wird, auch bei den restlichen thermodynamischen Größen eine enorme Tragweite zufällt.

Tab. 4.3.1: Dichte der einzelnen CNTs- und AC-haltigen Proben in Zylinder- und Tablettenform

KM_Bi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> + 0,5 wt.% CNTs					KM_Bi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> + 0,5 wt.% AC				
	Tablette		Zylinder			Tablette		Zylinder	
	g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%		g/cm <sup>3</sup>	%	g/cm <sup>3</sup>	%
x = 0,1	9,052	95	8,957	94		9,089	95	8,801	92
x = 0,12	8,787	93	8,681	92		8,901	94	8,711	92
x = 0,13	8,845	94	8,672	92		8,791	93	8,602	91
x = 0,15	8,731	93	8,452	90		8,792	93	8,698	92
x = 0,2	8,393	91	8,301	90		8,578	93	8,486	92

Im Anschluss soll der abschließende Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von Proben mit beiden Inklusionsmaterialien (im Gewichtsanteil von 0,5 wt.%) die nach dem zweiten Syntheseansatz (Synthese B) prozessiert wurden, vollzogen werden (s. Abb. 4.3.1 und 4.3.2). Es ist zu erkennen, dass sich die Werte der Proben beider Inklusionsarten sehr ähneln und die Unterschiede teilweise im Rahmen von Messungenauigkeiten liegen (10 bis 13 mol% Antimongehalt). Erst ab 15 mol% zeigen die Werte beider Inklusionsmaterialien Unterschiede auf, die den Bereich potentieller Messfehler verlassen könnten. Eindeutigere Erkenntnisse liefert die Auftragung dennoch dahingehend, dass alle Messkurven inklusionshaltiger Proben ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit im Bereich der größten Bandlücke aufweisen (s. Abb. 4.3.1 und 4.3.2). Insgesamt kann resümiert werden, dass sich der Transport der Ladungsträger in diesen kugelmahlenden Proben (Synthese B)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  mit 0,5 wt.%, verglichen mit dem Matrixmaterial stark verändert darstellt. Die teilweise erheblichen Unterschiede in den Absolutwerten legen nahe, dass es durch die Inklusion von

CNTs/AC zu einer Verschlechterung Transportbedingungen kommt und keines der beiden Inklusionsmaterialien in dieser Herstellungsvariante gegenüber dem reinen Matrixmaterial von optimierender Wirkung ist.

#### 4.3.2. Seebeck-Koeffizient

Die nächste Auftragung der Abb. 4.3.3 visualisiert die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Legierungszusammensetzung der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0.5 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  beider Herstellungsvarianten (Synthese A und B) im Vergleich zu den Werten inklusionsfreien Matrixmaterials.

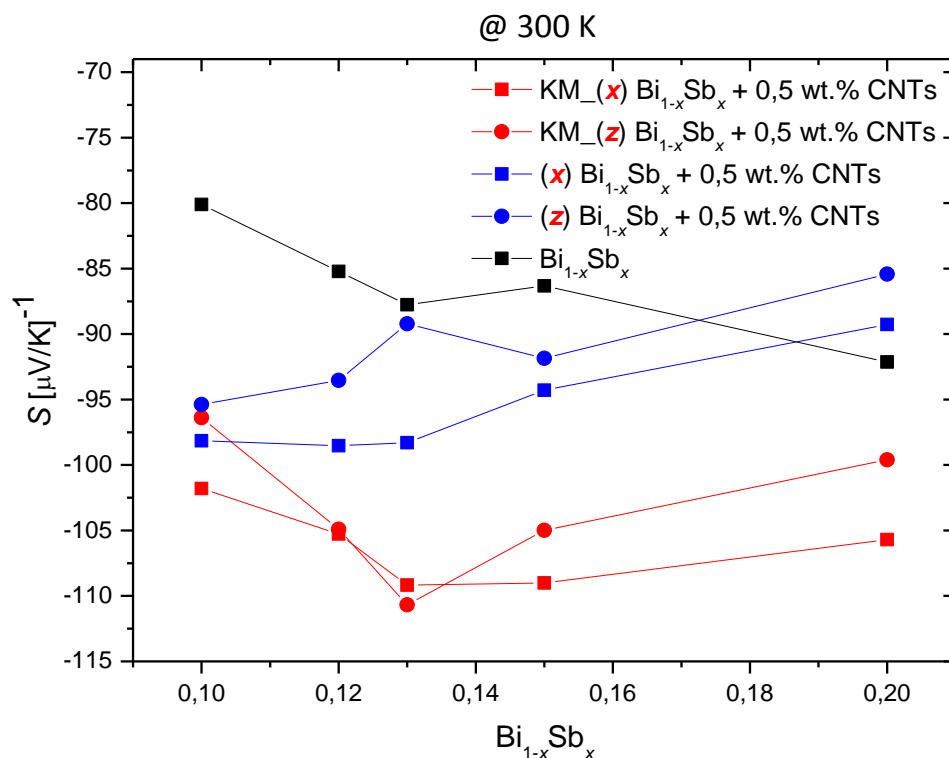


Abb. 4.3.3. Seebeck-Koeffizienten der Probenserien  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0.5 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  beider Syntheserouten (Synthese A und B) aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Im Rahmen der Auswertung der Auftragung 4.3.3 geht schnell hervor, dass die betraglichen Seebeck-Koeffizienten der Probenserie aus Synthese A denen der Synthese B Vergleichsproben nachstehen und teilweise erheblich geringer ausfallen. Dabei liegen die höchsten Werte der Auftragung im Bereich der maximalen Bandlücke von etwa 13 mol% Sb.

Die Überlegenheit des Seebeck-Koeffizienten der aus Synthese B gewonnenen Proben entspricht dabei der Gesetzmäßigkeit, nach denen sich Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit auch durch höhere Seebeck-Koeffizienten auszeichnen. Weiterhin zeichnen sich diese Proben, wie bereits bei der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten war, durch die weitestgehende Absenz von Anisotropieeffekten aus, da die richtungsabhängigen Unterschiede im Bereich üblicher Fehlerspannen liegen. Als Ergebnis



dieser Beobachtungen kann geschlussfolgert werden, dass mit der Verkleinerung und Homogenisierung der Inklusionsmaterialpartikel eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration einhergeht, was bereits in anderen themenverwandten Publikationen Erwähnung fand (*Kim et al.* [175]). Zusammenfassend lässt sich anhand dieser Darstellung die Relevanz der Interaktion von Matrix- und Inklusionsmaterial nachvollziehen, die sich bei beiden Syntheseverarianten unterschiedlich darstellt und schließlich zu der starken Veränderung der Legierungsabhängigkeit, verglichen mit reinem Matrixmaterial, führt.

Die Abb. 4.3.4 stellt die Abhängigkeiten der Seebeck-Koeffizienten von der Legierungszusammensetzung für Probenreihen mit 0,5 wt.% AC beider Herstellungsoptionen (Synthese A und B) bei 300 K dar.

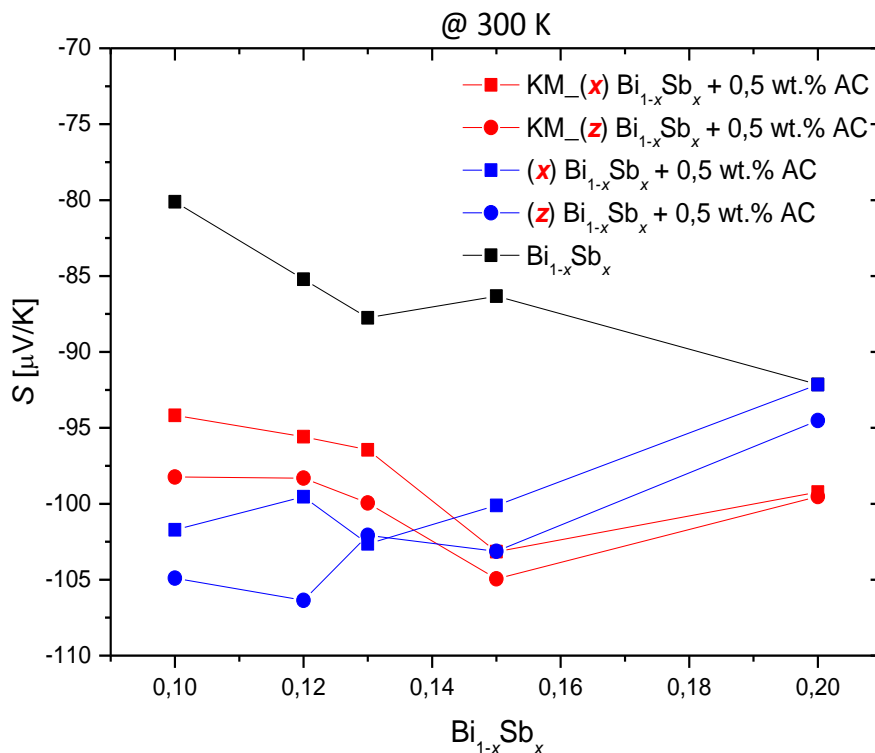


Abb. 4.3.4. Seebeck-Koeffizienten der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  beider Syntheserouten aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Die Auftragung verdeutlicht, verglichen mit vorangegangenen Gegenüberstellungen beider Syntheserouten, ein ambivalenteres Bild, da die besser geeignete Synthesemethode hier von der Legierungszusammensetzung abhängt. So stellen sich etwa bis zu einem Antimongehalt von 13 mol% die Proben des ersten Herstellungsganges (Synthese A), als zielführend dar und die entsprechenden Werte beider Messrichtungen geben weiterhin die maximalen Werte dieser Auftragung an. Mit höheren Antimongehalten hingegen, sinkt der betragliche Seebeck-Koeffizient dieser Proben kontinuierlich, bis er schließlich bei 20 mol% Sb dem Niveau der Werte des Matrixmaterials nahe kommt. Im Bereich von 15 mol % bis 20 mol% lassen die Proben der zweiten Herstellungsvariante (Synthese B) eine bessere Eignung zur Erreichung optimaler Seebeck-Koeffizienten erkennen. Zusammenfassend veranschaulicht



die Auftragung, einmal mehr, die enorme Tragweite der Wahl des Syntheseweges, die, selten mit derartig beträchtlichen Auswirkungen.

Für die Validierung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit aktivkohlehaltiger Proben in x-Richtung, die in den Abb. 4.3.1 und 4.3.4 diskutiert wurden, kam die Apparatur HT-S-σ-2 vom Institut für Werkstofforschung des deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln zum Einsatz. Diese sollte evaluieren, ob und in welchem Ausmaß eine chemische und/oder physikalische Veränderung der Proben im Rahmen der Messung, besonders bei hohen Temperaturen, eintritt, die die Transportprozesse innerhalb der Probe beeinträchtigen könnten. In diesem Bestreben misst die Apparatur einmal während des Hochheizens der Probe sowie während des Kühlvorgangs die thermoelektrischen Größen. Etwaige Differenzen zwischen den Werten während des Heiz- bzw. Kühlvorgangs würden dabei chemisch-physikalische Veränderungen der Probe anzeigen und die Messwerte verlören an Güte und Reproduzierbarkeit.

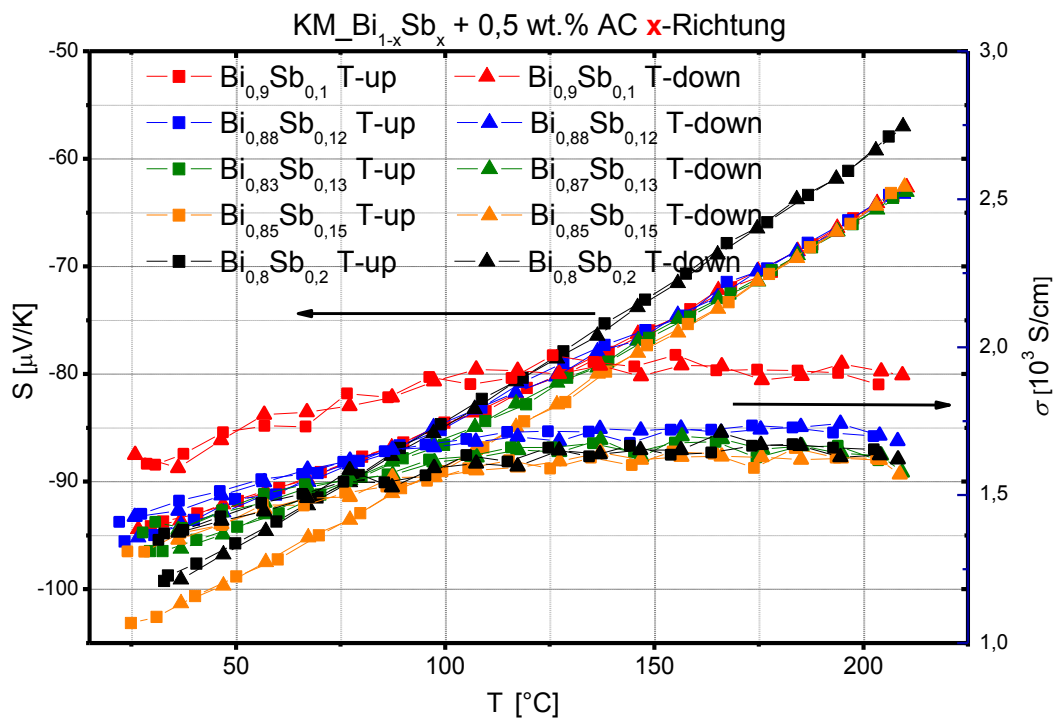


Abb. 4.3.5. Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit der kugelmahlenen Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0.5 \text{ wt.\% AC}$  in x-Richtung in Abhängigkeit der Temperatur. Die Quadrate kennzeichnen dabei die Messwerte, die beim Aufheizen der Probe zu beobachten waren, während die Dreiecke die entsprechenden Werte beim Abkühlen der Probe repräsentieren.

Die Graphik verdeutlicht, dass es in den Proben zu keinen nachweisbaren Veränderungen physikalischer oder chemischer Natur kommt, da die Unterschiede zwischen den Messwerten die während des Hochheizens und denen die während des Abkühlens gewonnen wurden marginal sind. Demzufolge können potentielle Veränderungen der Proben, wie etwa der mikrostrukturelle Änderungen, sowie der Entspannung der Proben infolge der Wärme und vorangegangenen Spannungsaufbaus z.B. durch Pressvorgänge, ausgeschlossen werden. Etwaige Verspannungen im Material erscheinen als unwahr-

scheinlich, da die Proben vor der Messung stets bei höheren Temperaturen als der Messtemperatur getempert wurden.

Im Anschluss soll der abschließende Vergleich der Seebeck-Koeffizienten von Proben mit beiden Inklusionsmaterialien (im Gewichtsanteil von 0,5 wt.%) die nach dem zweiten Syntheseansatz (Synthese B) prozessiert wurden, betrachtet werden (s. Abb. 4.3.3 und 4.3.4). Alle inklusionshaltigen Proben nehmen verglichen mit reinem Matrixmaterial höhere Werte an. Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, deren nachteilhafte Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit zu wesentlich geringeren Werten im Vergleich zum Matrixmaterial führte, zeitigt bei diesem Parameter einen positiven Effekt. Beim direkten Vergleich der beiden Inklusionsmaterialien ist erkennbar, dass die Proben mit CNTs im Betrag größere Seebeck-Koeffizienten aufweisen als die Proben mit AC. Die Proben mit CNTs-Inklusion erreichen ihr betragliches Maximum bei einer Legierungszusammensetzung von 13 mol% Sb, während dies für die AC-haltigen Proben erst bei 15 mol% Sb zu erkennen ist.

#### 4.3.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Auftragung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung der Probenreihen mit 0,5 wt.% CNTs-Inklusion beider Herstellungsrouten (Synthese A und B) verdeutlicht den Einfluss der beiden Syntheserouten auf diesen thermoelektrischen Parameter und ermöglicht eine vergleichende Gegenüberstellung.

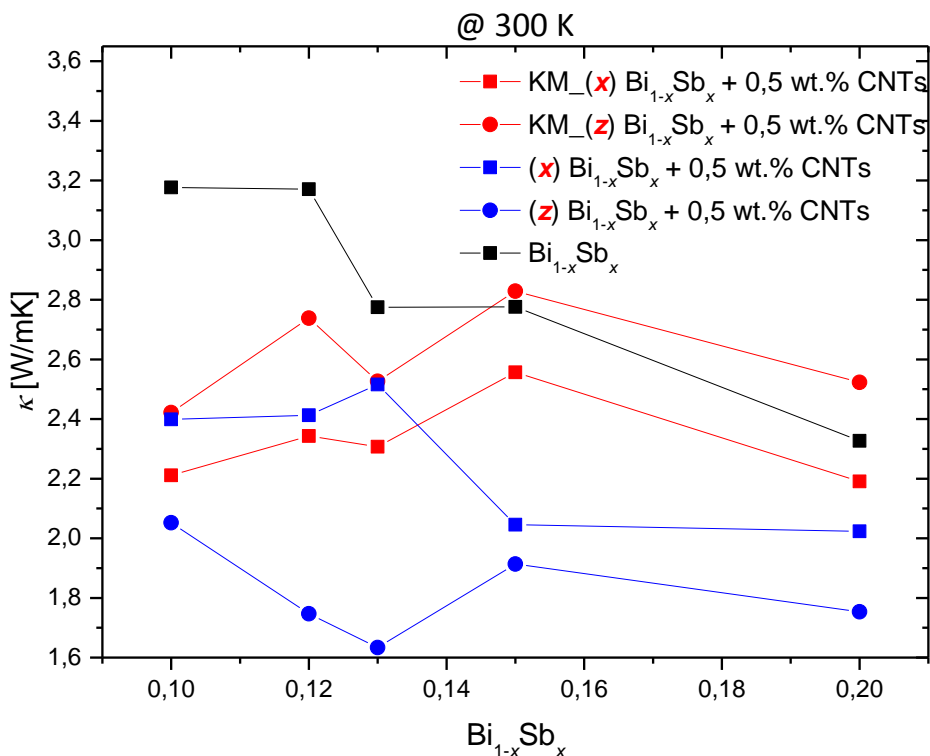


Abb. 4.3.6. Wärmeleitfähigkeit der Probenreihen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  beider Syntheserouten (Synthese A und B) aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Aus der Auftragung geht schnell hervor, dass die Proben aus Abschnitt 3, die sich durch die makroskopisch erkennbare CNTs-Agglomerationen auszeichnen, geringere Wärmeleitfähigkeiten aufweisen als die kugelmahlenen Vergleichsproben aus Synthese B. Hervorzuheben ist an dieser Stelle jedoch auch, dass sich die Produkte beider Syntheseoptionen hinsichtlich ihrer Probendichte differenzieren. So zeigen die Proben der Synthese B mit 91 - 95 % für tablettenförmige Proben und 90 - 94 % für zylindrische Proben der röntgenographischen Dichte (s. Tab. 4.3.1) etwa um 7 bis 10 % höhere Werte als die Proben der Synthese A (Zylindrische Proben 83 - 87 %, tablettenförmige Proben 86 - 90 % s. Tab. 3.7.1). Aus dieser Beobachtung kann geschlussfolgert werden, dass die großen CNTs-Agglomerate, sowie die geringere Probendichte der ersten Herstellungsvariante (Synthese A) zu niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten führen. In Hinblick auf die Probenserien aus Synthese B ist festzuhalten, dass ein schwach gearteter Anisotropieeffekt vorliegt und die Werte der z-Richtung etwa 10 % über denen der Gegenrichtung liegen. Aufgrund der vergleichbaren elektrischen Leitfähigkeit beider Richtungen, ist davon auszugehen, dass richtungsabhängige Unterschiede der Gitterschwingungen ursächlich für diese Beobachtung sind.

Die in Abb. 4.3.7 dargestellten Wärmeleitfähigkeitswerte beider Herstellungsrouten (Synthese A und B) für 0,5 wt.% AC Proben in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung, dienen der vergleichenden Gegenüberstellung der beiden Syntheseoptionen.

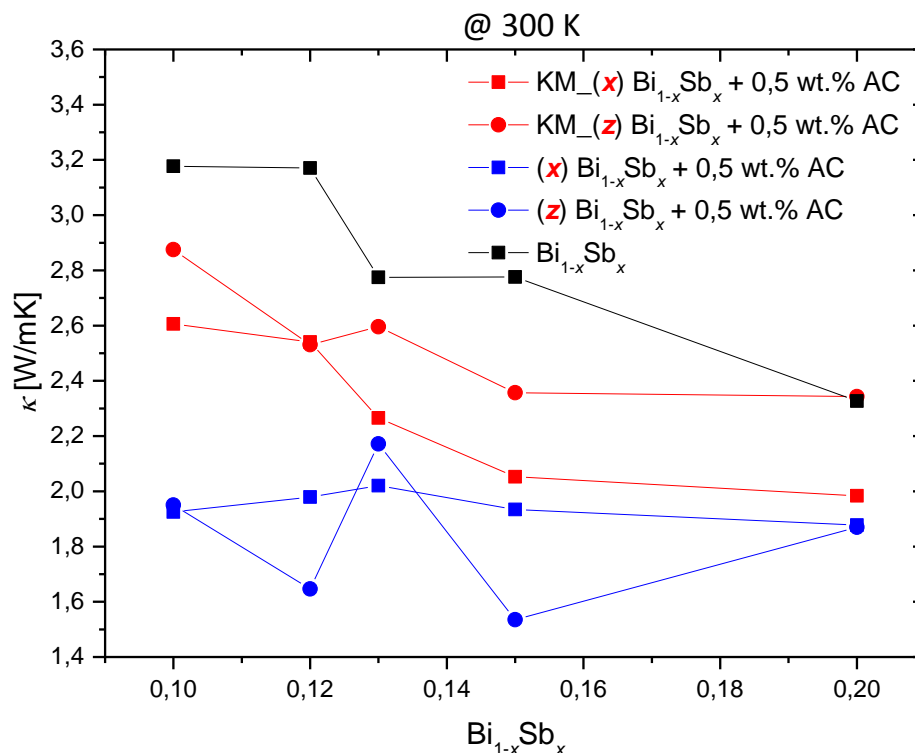


Abb. 4.3.7. Wärmeleitfähigkeiten der Probenserien  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.\% AC}$  beider Syntheserouten aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Aus der Gegenüberstellung der Messkurven beider Syntheserouten geht klar hervor, dass die kugelmahlene Probenserie (Synthese B) durchgängig höhere Werte annimmt als die erste Herstellungsvariante (Synthese A), diese aber dennoch geringer ausfallen, als die Werte

reinen Matrixmaterials. Diese Unterschiede lassen sich mit den Abweichungen der Dichte wie bei den Proben mit CNTs erklären. Es geht nicht eindeutig hervor, ob eine Anisotropie der Messwerte vorliegt, da sich Abweichung der Werte noch in einer Dimension darstellt, die auch über die, bei der Wärmeleitfähigkeit besonders großen, Messfehler erklärt werden kann. Weil die präzise Bestimmung dieses Parameters durch viele potentielle systematische Fehlerquellen, wie sie etwa bei der Bestimmung der Wärmekapazität, Probendichte oder -durchmesser, erschwert, ist die Wärmeleitfähigkeit der Parameter der die größten Fehler aufweist.

Im Anschluss soll der abschließende Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von Proben mit beiden Inklusionsmaterialien (im Gewichtsanteil von 0,5 wt.%) die nach dem zweiten Synthesansatz prozessiert wurden (Synthese B), vollzogen werden. Aus den visualisierten Werten der Wärmeleitfähigkeit geht tendenziell die optimierende Wirkung beider Inklusionsmaterialien im Allgemeinen gegenüber den Werten des Matrixmaterials hervor (s. Abb. 4.3.6 und 4.3.7), sie lassen jedoch auch erkennen, dass die Legierungsabhängigkeit der Probenserien dazu führt, dass sich je nach Antimongehalt die beiden Probenserien in ihrer optimierenden Wirkung abwechseln.

#### 4.3.4. Thermoelektrische Gütezahl $ZT$

Die Abb. 4.3.8 stellt die  $ZT$ -Werte beider Syntheserouten (Synthese A und B) für 0,5 wt.% CNTs haltigen Proben in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei 300 K dar.

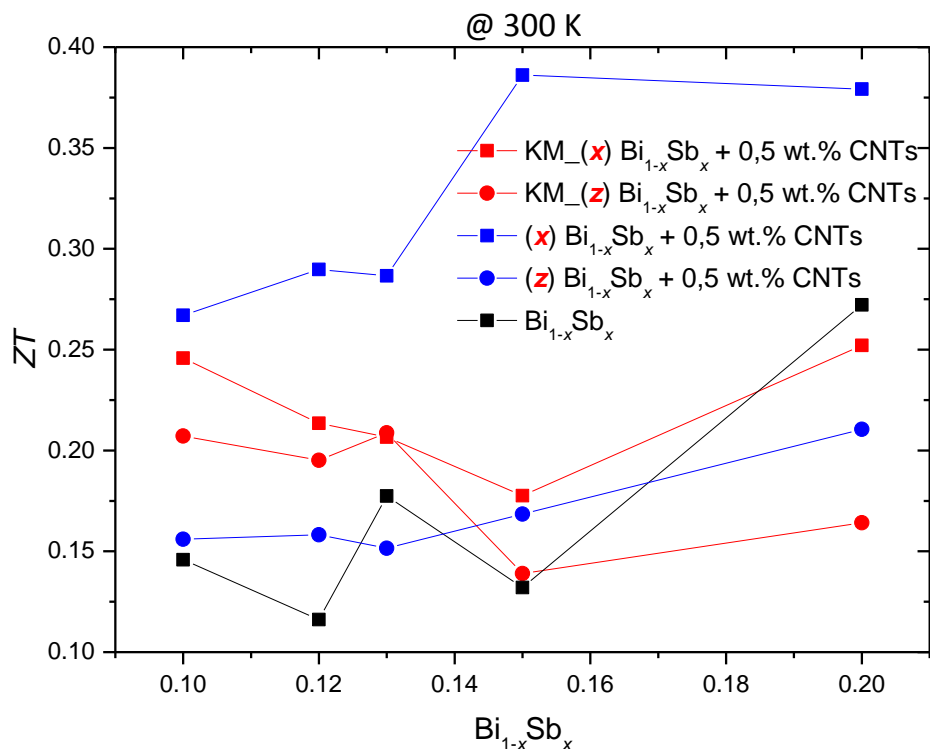


Abb. 4.3.8. Thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  der Probenserien  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  beider Syntheserouten (Synthese A und B) aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial.

Die Auftragung der  $ZT$ -Werte verdeutlicht, dass die Proben der ersten Herstellungsvariante (Synthese A), die sich durch makroskopisch erkennbare CNTs-Agglomerationen auszeichnen, zumindest in  $x$ -Richtung, die höchsten Werte annehmen. Weiterhin lässt sich erkennen, dass durch die spezifische Beeinflussung der Interaktion von Inklusion- und Matrixmaterial, wie bei den Messungen der einzelnen Parameter zuvor, eine Veränderung der Abhängigkeit vom Legierungsgrad erreicht wird. Auffällig ist jedoch der starke Anisotropieeffekt der bei diesem Parameter, zumindest für Proben der Syntheseroute A, zu Tage tritt und sich darin äußert, dass bei einem Antimongehalt von 15 mol% und größer die  $ZT$ -Werte der  $x$ -Richtung doppelt so groß sind, wie die entsprechenden Werte der Gegenrichtung (s. Abb. 4.3.8). Wie schon zuvor beschrieben, ist das markante Charakteristikum der Probenserie kugelmahlener Materialverbände (Synthese B) ein eher vernachlässigbares Auftreten eines solchen Effektes, infolge einer homogenen Verteilung des Inklusionsmaterials, sowie des Ausbleibens mikrostruktureller Störungen erkennen lassen. Erst ab Antimongehalten von 15 mol% kann von einem schwach ausgeprägten Anisotropieeffekt die Rede sein. Resümierend kann mithilfe des gemeinsamen Mahlens von Matrix- und Inklusionssubstanz im Bereich von 10 bis 15 mol% eine Verbesserung des  $ZT$ -Wertes gegenüber dem reinen Matrixmaterial erzielt werden, der Vorteil dieser Methode bezüglich optimaler  $ZT$ -Werte fällt demnach bei hohen Legierungsgraden immer geringer aus.

Der generelle Effekt reduzierter Wärmeleitfähigkeit infolge von CNTs-Inklusionen wurde bereits in vielen Arbeiten dokumentiert. Diese Arbeiten, in denen zwar andere Matrixmaterialien zum Einsatz kamen, deren Erkenntnisse dennoch fruchtbare Einblicke liefern, zeichnen ein ähnliches Bild: durch die CNTs-Inklusionen werden die Werte der Wärmeleitfähigkeiten fast immer reduziert, während der Seebeck-Koeffizient im Betrag erhöht wird und sich die elektrische Leitfähigkeit gleichzeitig rückläufig verhält. Dies sind Beobachtungen die sich mit denen im Rahmen dieser Arbeit angestellten Beobachtungen decken und deren Ursachen, in Kürze, nochmals resümiert werden sollen.[133, 135, 138, 141, 143, 175]

Durch die Inklusion der CNTs, kommt es neben der Streuung der Phononen auch zur Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration, die in Kombination mit der Reduzierung des elektronischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit für die geringen Werte dieses Parameters ursächlich sind. Der Reduzierung der Ladungsträger Rechnung tragend, erfahren auch die betraglichen Seebeck-Koeffizienten eine Steigerung, die durch die antiproportionale Relation dieser Größe zur Ladungsträgerkonzentration nachvollzogen werden kann. In der Summe bringt der Einbau der CNTs demnach mehr Vorteile mit sich, als mit ihm negative Auswirkungen einhergehen. Weiterhin hat der graphenartige Abrieb der CNTs, der beim Kugelmahlen freigesetzt werden kann durch seine korngrenzenstabilisierende Wirkung einen ausheilenden Effekt und in der Folge steigt die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Die morphologischen Unterschiede der Proben beider Herstellungsoptionen entfalten, wie in vielen Auftragungen zu sehen war, einen maßgeblichen Einfluss auf die thermoelektrischen Größen, der sich z.B. in der weitestgehenden Absenz von Anisotropieeffekten für Messungen

der kugelmahlenen Probenserie (Synthese B) äußert (mit Ausnahme der Wärmeleitfähigkeit). Durch das parallele Homogenisieren mithilfe der top-down-Methode des Kugelmahlens, werden die bei der Vergleichsprobenserie auftretenden Mikrorisse infolge der CNTs-Ausdehnung nach der Krafteinwirkung des Pressens, umgangen, weswegen sich die Proben dieser Serie durch eine signifikant höhere röntgenographische Dichte einerseits und eine höhere Probenstabilität andererseits auszeichnen. Weiterhin wird durch die homogene Verteilung eine Verringerung der mit den Agglomerationen eingebrachten Hohlräume erzielt, die im Zentrum dieser Verbände lokalisiert sind und in Kombination mit den Mikrorissen die geringe Probendichte hervorrufen.

Die Abb. 4.3.9 zeigt die  $ZT$ -Werte der kugelmahlenen Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei 300 K.

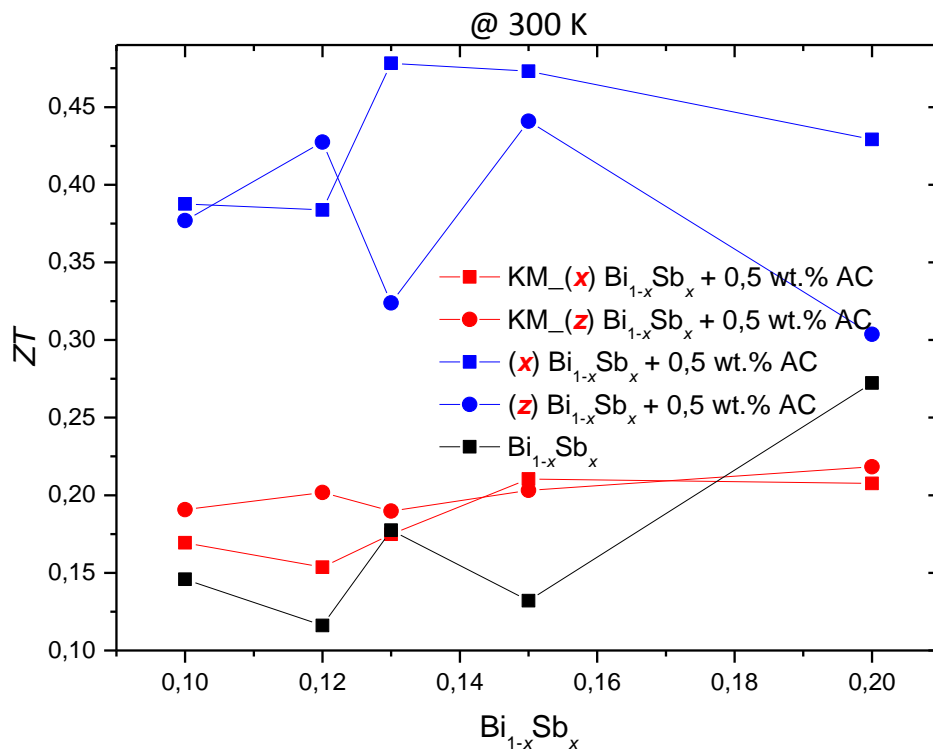


Abb. 4.3.9. Thermoelektrische Gütezahlen  $ZT$  Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,5 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  beider Syntheserouten aufgetragen gegen den Antimongehalt bei 300 K.

Die Visualisierung der  $ZT$ -Werte lässt schnell erkennen, dass die Proben des ersten Syntheseweges (Synthese A), sowohl in  $x$ - als auch in  $z$ -Richtung, höhere Werte annehmen als die kugelmahlenen Vergleichsproben aus Synthese B. Weiterhin zeigt sich in den Messkurven dieser Herstellungsoption ein inhomogener Verlauf, da die Messungen einzelner thermoelektrischer Größen dieser Proben oftmals durch anisotrope Effekte begleitet wurden. Im Gegensatz dazu sind die Messkurven der kugelmahlenen Probenserie (Synthese B) zwar durch gleichmäßige Verläufe und dicht beieinander liegende Absolutwerte gekennzeichnet, jedoch muss festgehalten werden, dass in Anbetracht potentiell auftretender Messfehler der einzelnen Parameter kaum eine Verbesserung im Vergleich zum reinen Matrixmaterial attestiert werden kann.

Tab. 4.3.4. Thermoelektrische Gütezahlen  $ZT$  der kugelmahlenen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  + 0,5 wt.% CNTs sowie 0,5 wt.% AC Proben (Synthese B) im Vergleich zum inklusionsfreien Matrixmaterial

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$		+ 0,5 wt.% CNTs		+ 0,5 wt.% AC	
		$x$ -Richtung	$z$ -Richtung	$x$ -Richtung	$z$ -Richtung
$ZT @ 300 \text{ K}$					
<b>0,1</b>	0,145	0,245	0,207	0,169	0,190
<b>0,12</b>	0,116	0,213	0,195	0,153	0,201
<b>0,13</b>	0,177	0,206	0,208	0,174	0,185
<b>0,15</b>	0,132	0,177	0,138	0,210	0,203
<b>0,2</b>	0,272	0,251	0,164	0,207	0,218

Zusammenfassend kann also durch die Inklusion von CNTs nach Synthese B eine erhebliche bzw. im Falle von AC eine moderate Erhöhung des thermoelektrischen Gütefaktors erzielt werden, die auf die reduzierten Wärmeleitfähigkeiten und die betragsmäßig erhöhten Seebeck-Koeffizienten zurückgeführt werden können und die ggf. verringerte elektrische Leitfähigkeit kompensieren. Durch die beobachteten geringeren elektrischen Leitfähigkeiten und die reduzierten Wärmeleitfähigkeiten kann darauf geschlossen werden, dass beide Inklusionsmaterialien Strukturen erzeugen, die nicht nur Phononen streuen, sondern auch eine effektive Reduzierung der Ladungsträgerdichte hervorrufen, was wiederum den Anstieg des Seebeck-Koeffizienten erklärt. In Hinblick auf Stabilität und Dichte der Proben ist die Methode des gemeinsamen Kugelmahlens von Gast- und Wirtsmaterial zu bevorzugen, während die alternative Methode, die in Abschnitt 3. beschrieben wurde und deren Proben durch makroskopisch erkennbare CNTs-Agglomerate gekennzeichnet sind, für die Optimierung der  $ZT$ -Werte prädestiniert sind. Die eigentlich positive Wirkung des graphenartigen Abriebs auf die elektrischen Transporteigenschaften jedoch wird bei der kugelmahlenen Probenserie (Synthese B) negiert, da die Ablagerung dieser Abriebpartikel mutmaßlich eine Rekristallisation bzw. das Einsetzen von Kornwachstum verhindert.

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, welche Effekte die Inklusion von AC bzw. CNTs auf die thermoelektrischen Eigenschaften einer  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierung mit sich bringt. Neben der vergleichenden Analyse beider Inklusionsmaterialien stand auch die Evaluierung zweier unterschiedlicher Herstellungsverfahren bezüglich ihrer Einflüsse auf morphologische und thermoelektrische Eigenschaften des Materialsystems auf der Agenda, um den Einfluss der Syntheseart von dem des Inklusionsmaterials abzugrenzen.

Die beiden Herangehensweisen zur Herstellung der Materialsysteme unterscheiden sich dabei lediglich in dem Aspekt der Homogenisierung von Inklusion- und Matrixmaterialien durch Kugelmahlen. Die erste Strategie zur Herstellung der  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierung mit variierenden Anteilen an CNTs bzw. AC besteht darin, dass das Inklusionsmaterial erst nach dem Kugelmahlen des Matrixmaterials hinzugegeben wird, was zu einer inselartigen, sporadischen Verteilung makroskopisch erkennbarer Einschlüsse innerhalb des Matrixmaterials führt. Sowohl für CNTs als auch für AC ließ sich mit dieser Strategie eine Verbesserung des  $ZT$ -Wertes herbeiführen, wobei es für eine Vielzahl der Proben auch gelang, alle drei den  $ZT$ -Wert bestimmenden Parameter positiv zu beeinflussen.

Das Inkludieren bewirkt dabei eine verstärkte Streuung der Phononen und führt somit zu einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit. Weiterhin konnte im Vergleich zu inklusionsfreien Proben eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden, die mutmaßlich auf kohlenstoffhaltige Partikel graphenartiger Struktur zurückzuführen ist, welche sich im Zuge des Kompaktiervorgangs ablösen. Im weiteren Verlauf der Synthese lagern sich diese Abriebpartikel filmartig auf und teilweise zwischen den Partikeln ab, was zu erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeiten und somit zu höheren Leitfähigkeiten führt. Desweiteren treten Elektronenfiltermechanismen in Kraft, die sich aus der ubiquitären Verteilung der Abriebpartikel im Material ergeben. Dank dieser Filterung niedrigerenergetischer Elektronen, sinkt einerseits die Ladungsträgerkonzentration, während die –mobilität hingegen zunimmt, da es in Folge der Selektierung zur Abnahme von Elektron-Elektron-Streuereignissen kommt. Als Resultat des Elektronenfilterns kommt es zur Erhöhung der Seebeck-Koeffizienten. Weiterhin entfalten diese Abriebpartikel einen Effekt, der die ursprüngliche Nanoskaligkeit der Partikel aufrechterhält, weswegen größere Bandlücken als bei inklusionsfreien Proben zu beobachten sind. Insgesamt erfuhr der thermoelektrische Gütefaktor  $ZT$  aller CNT bzw. AC-haltigen eine erhebliche Steigerung um bis zu dem Zweieinhalbfachen des Wertes der inklusionsfreien Proben bei RT, was die optimierende Wirkung einer entsprechenden Inklusion verdeutlicht. Da es zu weniger Spannungen und Rissen im Material kommt, stellte sich AC dank einer höheren Kompaktierbarkeit als das morphologisch besser geeignete Inklusionsmaterial heraus.

Die alternative Herstellungsstrategie, die sich durch gleichzeitiges Kugelmahlen von Inklusion- und Matrixmaterialien und einem damit einhergehendem hohen Grad an Homogenität von der vorangegangenen Strategie unterscheidet, zeichnet sich auch durch



bedeutend geringere Werte des thermoelektrischen Gütefaktors aus. Während der maximale  $ZT$ -Wert, der mithilfe der ersten Strategie erzielt werden konnte, noch bei  $ZT(300\text{ K}) = 0,48$  lag, liegt dieses Maximum des für die Strategie des gleichzeitigen Mahlens bei weniger als der Hälfte. Die erhöhte Homogenität des Materials, die ursächlich für die gesteigerte Stabilität der Proben ist, ist ein wesentliches Charakteristikum dieser Probenserie neben einer spezifischen Mikrostruktur. Durch eine bessere Verteilung des entstandenen graphenartigen Abriebs kommt es zu einer noch effizienteren Inhibierung des Korngrößenwachstums im Zuge des Temperns und darüber hinaus zur Verhinderung maßgeblicher Rekristallisationsprozesse und zur Aufrechterhaltung damit verbundener Nanoeffekte. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Proben dieser Methode fallen verglichen mit der ersten Herstellungsoption ähnlich zu dem  $ZT$ -Wert nur etwa halb so groß aus. Die Wärmeleitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient erfahren hingegen nur eine unwesentliche Veränderung, meist in Form einer geringen Verschlechterung. Beim Vergleich beider Herstellungsvarianten wird abschließend der enorme Einfluss der Mikrostruktur des Materialsystems deutlich, der ein Abbild der vorherrschenden Interaktionen zwischen Matrix- und Inklusionsmaterial darstellt. Die Wahl einer adäquaten Herstellungsmethode besitzt damit eine ähnliche Relevanz wie die Festlegung der einzusetzenden Mengen an Inklusionsmaterial. Es zeigte sich, dass die optimierende Wirkung der Inklusion auf die einzelnen Parameter limitiert ist und mit Erreichen einer kritischen Menge in eine Stagnation und schließlich eine Abnahme der Werte mündet. Aufgrund der höheren Stabilität der Proben, die nach der zweiten Herstellungsmethode (Synthese B) prozessiert wurden, liegt diese kritische Menge mit ca. 1 wt.% etwas höher als für die vorangegangene Methode (CNTs: ca. 0,5 wt.%; AC: ca. 0,7 wt.%). Neben dem Einfluss der Inklusionsmasse auf die thermoelektrischen Transportparameter war auch ein limitierender Einfluss auf die Probenstabilität auszumachen; es zeigte sich, dass die Proben nach der zweiten Herstellungsmethode trotz höheren Mengen Inklusionsmaterials eine stabilere Probenmorphologie aufwiesen.

Neben Herstellungsart und eingesetzter Menge an Inklusionsmaterial lassen sich die erhaltenen Ergebnisse zuletzt auch nach der Art des eingesetzten Inklusionsmaterials unterscheiden. Sowohl mit AC- als auch CNTs-Inklusionen konnten erhebliche Erfolge bei der Optimierung von thermoelektrischen Parametern (wenn die Herstellungsart und eingesetzte Menge richtig gewählt wurden) erzielt werden. Beide Herstellungsmethoden brachten Proben hervor, deren  $ZT$ -Werte fast immer über denen inklusionsfreier Vergleichsproben lagen. Solange nur thermoelektrische Eigenschaften in Betracht gezogen werden, besitzen beide Inklusionsmaterialien Potential zur weitergehenden Optimierung ihrer Charakteristika und sind im Sinne gesteigerter  $ZT$ -Werte zielführend. Erweitert man die Perspektive jedoch auf Aspekte der Abundanz natürlicher Vorkommen, Ökotoxizität, Erschließungs- bzw. Förderungskosten und andere monetäre Variablen erscheinen die AC-Inklusionen als die zukunftssträchtigere und schonendere Variante.

Nachdem sich die Nanosphäre mit etlichen menschlichen Erkenntnis- und Erlebnissfeldern vereint hat bzw. diese befruchtete und beflügelte, spielen Nanopartikel auch für die

energetische Zukunft eine zunehmende Rolle. Ob durch Industrie oder Wissenschaftskollegen inspiriert oder durch neue Verfahren der Analytik ermöglicht und angeregt, stoßen immer mehr Forschungsgruppen weltweit innovative Untersuchungen mit teilweise erstaunlichen Ergebnissen an, die auf nanoskopischen Konzepten beruhen. Das untersuchte Materialsystem stellt diesbezüglich einen veritablen Vertreter dar, da es in den letzten Dekaden immer wieder Gegenstand akademischer Ambitionen zur Verbesserung anthropogener Energiebilanzen war. Nach den hier durchgeführten Untersuchungen und Auswertung der Ergebnisse wurde ein enormes Potential der untersuchten Materialsysteme aufgezeigt. Weiterhin wurden Konzepte und Modelle entworfen, um die ablaufenden Transportprozesse transparenter zu machen und eine höhere Prognostizierbarkeit von zu erwartenden Gütefaktoren und anderen Parametern zu erreichen. Es obliegt künftigen Forschungsambitionen diese Potentiale weiter auszuschöpfen und sich den theoretisch erreichbaren Gütefaktoren dieser Materialsysteme weiter anzunähern, um diese beständige Weiterentwicklung in Formen großtechnischer und flächendeckender Nutzbarmachungen zu überführen.

## 6. Summary

In the present work, the effect of the inclusion of activated carbon (AC) or carbon nano tubes (CNT's) on the thermoelectrical properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys of different composition were investigated. Beside the influence of both guest materials the impact of two different production methods on the morphological and physical-chemical characteristics of the material system were evaluated to elucidate the influence of the chosen inclusion material.

Hereby, both approaches for the preparation of the material system differ just in the aspect of homogenization of the inclusions- and matrix material through ball-milling. The first strategy for the preparation of bismuth-antimony-alloys with varying parts of CNT or AC as inclusion material is adding the guest material after the host material is ball-milled. This approach results to an island like sporadic distribution of the guest material in the matrix. With this strategy it is possible to obtain better  $ZT$ -values for both inclusion materials. For a number of samples it was even possible to improve all three transport properties determining the  $ZT$ -value at once. The incorporation of the inclusion material results in an enhanced phonon scattering and thus reduces the thermal conductivity. It was even possible to achieve an increased electrical conductivity compared to the inclusion free samples. This may be attributed to an increased mobility of the carriers related to the carbon-containing particles. The gain in seebeck-coefficient can additionally be attributed to the increased bandgap although a reduction of the hall-concentration is observed due to electron-filtering. All in all the thermoelectric quality factor of all CNT or AC-containing samples, show an enormous rise up to 260 % at 300 K (for the sample  $\text{Bi}_{0.87}\text{Sb}_{0.13} + 0.5 \text{ wt.}\% \text{ AC}$ ) compared to the inclusion-free samples. Nevertheless, due to fewer stress and cracks accompanied with a higher compactibility the activated carbon compounds proved to be the better suited morphological matrix material.

The alternative preparation strategy, which differs by a simultaneous ball-milling of matrix- and inclusion material, results in a more pronounced homogeneity of the composite compared to the previous strategy. The increased homogeneity of the material, which provides improved stability, shows the importance of the interaction between matrix and inclusion material. The homogeneously dispersed carbon-containing abrasion particles deposited in between the nanoparticles and the suppressed recrystallization processes illustrate this. The magnificent lower values of the thermoelectric quality factors additionally underline the advantage of the first production strategy. While the maximal  $ZT$ -values of the first strategy are  $ZT_{@ 300 \text{ K}} = 0.47$ , the maximum value of the strategy of simultaneously ball-milling proved to be lower by a factor of two.

Similar to the  $ZT$ -values, also the electrical conductivity proved to be half as high as for the samples obtained from the first preparation method, while the thermal conductivity and the Seebeck coefficient show merely a marginally change or tend to be even. Comparing both preparation methods, the enormous influence of the homogenization of the materials on the overall thermoelectric properties was clearly visible.

The choice of an adequate preparation method is therefore of similar importance as the used amounts of inclusion material. It could be shown that the optimum amount of inclusion material is limited as after reaching a critical mass an increase of the amount of guest material leads to stagnating and finally decreasing values of the thermoelectric properties. Due to the higher stability of the samples produced using the second production approach, the according critical masses are up to ca. 1 wt.% and therefore slightly higher than for the first method (CNT: ca. 0.5 wt.% and AC: ca. 0.7 wt.%). The incorporation of AC and the CNT's inclusions provided significant improvements for optimizing the thermoconductive and electrical properties of nanostructured  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys, if the production method and the used amount are precisely chosen. Regarding only the thermoelectrical properties of the two inclusion materials, both seems to be suitable for reaching higher figures of merit. However, widening the perspective on eco toxicity, monetary aspects and abundance of natural resources the AC inclusion becomes the one to be favored.

## 7 Auswertungsmethoden

### 7.1. Strukturelle Analysen

#### 7.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Eine röntgenographische Analyse, basiert auf der Bestrahlung der Probenoberfläche mit monochromatischer Strahlung, die an den Gitternetzebenen gestreut wird und deren Reflexionsmuster Rückschlüsse auf die Kristallstruktur zulassen. In Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\theta$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und des Netzebenenabstandes  $d_{hkl}$  kommt es im Zuge der Reflexion zu destruktiven oder konstruktiven Interferenzen der reflektierten Strahlen. Die Bedingung für das Auftreten einer verstärkenden Interferenz wird dabei mit der sogenannten Bragg-Beziehung beschrieben und stellt sich wie folgt dar:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda. \quad (7.1.1)$$

Hierbei ist  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand,  $hkl$  die Miller'schen Indizes der Netzebenenschar,  $\theta$  der Bragg-Winkel (Glanzwinkel) und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

Zur Einhaltung der postulierten Bedingung muss der Gangunterschied also einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen. Ist die Wellenlänge, wie bei der Verwendung monochromatischen Lichts, bekannt, können aus dem Beobachtungswinkel für die Interferenz der gestreuten Strahlung (Lage der Maxima) die Netzebenenabstände, und damit Erkenntnisse über die Probenmorphologie, abgeleitet werden. Durch den Abgleich der gemessenen Intensitätsverteilung  $I(2\theta)$  den Einträgen einer JCPDS-Datenbank, oder ähnlichen, können die Kristallstrukturen schließlich identifiziert werden, woraus Informationen bezüglich der in der Probe vorliegenden Phasen und ihren Gitterkonstanten zugänglich werden. Weiterhin können anhand der Breite der Reflexe auch Schätzungen der Partikelgröße vorgenommen werden.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde in dieser Arbeit im Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt. Verwendet wurde das *Transmission Diffractometer System StadiP* der Firma Stoe & Cie GmbH. Dazu wurden die Probenpulver unter einer Argonatmosphäre in eine Kapillare eingeschmolzen. Die genutzte  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$  wurde in der Röntgenröhre erzeugt, die mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben wurde. Der Messbereich betrug jeweils  $2\theta = 20 - 80^\circ$  bei einer Schrittweite, von  $2\theta = 0,05^\circ$  und einer Messdauer von 180 Sekunden pro Schritt. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm WinXPOW.

### 7.1.2. Elektronenmikroskopie

Mit der auf Elektronen statt sichtbaren Lichts basierenden Elektronenmikroskopie stellt sich eine Möglichkeit zur Gewinnung detaillierter Struktureinblicke des Nanokosmos. Da die mögliche Auflösung dieser Apparatur, wie bei seinen mikroskopischen Verwandten, von der Art bzw. Wellenlänge der genutzten Strahlung determiniert wird, eröffnet sich durch die Nutzung eines Elektronenstrahls mit 100.000mal kürzeren Wellenlängen als denen des sichtbaren Lichts, die Option die Mikro- bzw. Nanosphäre hochauflösend sichtbar zu machen. So ermöglichen optische Mikroskope mit Auflösungen von bis zu 200 nm nicht annähernd die detailreichen Impressionen des Kleinraumes, wie sie etwa durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit einer Auflösung bis zu 3 nm, oder durch Methoden noch höherer Auflösung, wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht werden. Mit einer Auflösung von bis zu 0,2 nm bietet die TEM damit nicht nur vergrößerte Abbildungen als das REM, vielmehr enthüllt es, wegen der Transmission der Elektronen durch die Probe sogar Informationen über das Innere der solchen, was mit der die Oberfläche detektierenden REM nicht möglich ist.

Die TEM-Aufnahmen dieser Arbeit wurden mithilfe eines TEM CM30 der Marke Philips bei einer angelegten Beschleunigungsspannung von 300 keV unter einem Ultra-Hochvakuum (UHV) zur Verhinderung der Streuung an Gasmolekülen, erstellt. Da bei der TEM die Unterseite der Probe detektiert wird, müssen die zu untersuchen Materialien sehr dünn sein. Diese Prämisse spiegelt sich in einer aufwendigen Probenpräparation wieder. Die Probe wird zu diesem Zweck zunächst in Form eines Pulvers überführt und in Ethanol dispergiert, bevor ein Tropfen dieser Lösung auf ein TEM-Grid gegeben und das Ethanol nachträglich verdampft wird. Mithilfe eines EDAX-PV 9900-Detektors der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH konnten Aufnahmen von energiedispersen Röntgenspektren (EDX) gemacht werden. Die REM-Aufnahmen dieser Arbeit zur Darstellung der Probenoberfläche wurden mithilfe eines JEOL JSM 7001 SEM realisiert.

## 7.2. Thermoelektrische Messungen

### 7.2.1. Bestimmung von Ladungsträgermobilität, -konzentration und elektrischer Leitfähigkeit

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes und der elektrischen Transportparameter werden mithilfe der Van-der-Pauw-Methode realisiert. Die 1958 veröffentlichten Forschungen von Van der Pauw können erweitert werden, um so auf Basis des Hall-Effektes, also unter Anwesenheit eines Magnetfeldes, die sog. Hall-Messungen durchführen zu können.[176] Das Verständnis dieses Effektes bildet die theoretische Grundlage zur Bestimmung der temperaturabhängigen Hall-Koeffizienten. Mithilfe der Hall-Koeffizienten können dann Ladungsträgerkonzentration, -mobilität und die elektrische Leitfähigkeit abgeleitet werden.

Der Hall-Effekt beschreibt das Entstehen eines der Lorentzkraft entgegenwirkenden elektrischen Feldes. Die Lorentzkraft beschreibt das Auslenken bewegter Ladungsträger innerhalb eines stromdurchflossenen Leiters, infolge der Anwesenheit eines magnetischen Feldes. Im Falle eines orthogonal zur Stromrichtung angelegten Magnetfeldes ergibt sich diese Kraft als senkrecht zur Stromfluss- und Magnetfeldrichtung ausgerichtet. Da die Wirkung der Lorentzkraft vom Ladungsträgertyp abhängt, kommt es zur Trennung der Ladungsträger, woraus Elektronenüberschuss- und Elektronenmangelregionen im Material entstehen, Analoges gilt für die Elektronenlöcher.

Dieser Separationsprozess führt seinerseits zur Ausbildung eines elektrischen Potentials, was in der Entstehung eines elektrischen Feldes resultiert, der sogenannten Hallspannung. Die Hallspannung baut sich solange auf bis sie die Wirkung der Lorentzkraft ausgleicht und kann dabei stromlos gemessen werden. Diese Spannung steht dabei in folgender Relation zur elektrischen Stromstärke der Ladungsträgerkonzentration:

$$U_H = \frac{1}{n \cdot e} \cdot \frac{I \cdot B}{d} = A_H \cdot \frac{I \cdot B}{d}, \quad (7.2.1)$$

$n$  = Ladungsträgerkonzentration,  $I$  = Stromstärke,  $B$  = Magnetfeldstärke,  $d$  = Durchmesser des Leiters,  $e$  = Elementarladung,  $A_H$  = Hallkonstante

Durch Umstellen von Gleichung (7.2.1) erhält man folgenden Ausdruck, in dem sich die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Hallspannung im Magnetfeld wie folgt darstellt:

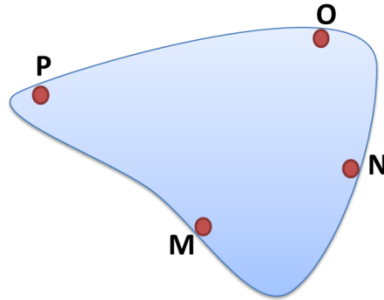
$$n = \frac{B}{d \cdot e} \cdot \frac{I}{U_H}. \quad (7.2.2)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger lässt sich nach Umstellen folgender Beziehung aus elektrischer Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration berechnen:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \rightarrow \mu = \frac{\sigma}{n \cdot e} = \frac{1}{n \cdot e \cdot \rho} = \frac{A_H}{\rho} \quad (7.2.3)$$

Vorraussetzung für repräsentative Ergebnisse ist zunächst eine homogene Struktur der zu untersuchenden Probenschicht, die sich in gleichbleibender Dichte und Dicke äußert. Des Weiteren müssen auch die Kontakte gegenüber der Probenabmessungen klein sein.

Zur Messung selbst wird die Probe, wie in der Abb. 7.2.1 ersichtlich, an vier Stellen kontaktiert, wobei auch beliebige Probengeometrien zulässig sind.



**Abb. 7.2.1. Schematische Darstellung einer mit vier Kontaktstellen verlöteten Probe beliebiger Geometrie nach Van-der-Pauw-Methode.**

Als Verbindung zwischen Probenoberfläche und Probenhalterung fungieren vier an Indiumkontaktstellen gelötete Kupferdrähte, die ihrerseits über Zinnlötstellen mit vier vergoldeten Verknüpfungspunkten (Pins), unter Einhaltung einer empfohlenen Symmetrie, verbunden sind.

Zunächst wird der Widerstand  $R_{MN,PO}$  bestimmt, indem man den an den zwei Kontaktstellen  $M$  und  $N$  angelegten Strom misst und mit der an den anderen Kontakten gemessenen Spannung in folgende Relation setzt:

$$R_{MN,PO} = \frac{\Delta U_{PO}}{I_{MN}} \quad (7.2.4)$$

mit  $R_{MN,PO}$  als Widerstand zwischen den Kontaktstellen  $M$ ,  $N$  und  $P$ ,  $O$ ,  $\Delta U_{PO}$  als Spannungsdifferenz zwischen den Kontaktstellen  $P$  und  $O$  und  $I_{MN}$  als Strom zwischen den Kontaktstellen  $M$  und  $N$ .

Genauso verfährt man anschließend mit den Kontaktstellen  $P$  und  $O$ . Aus den beiden so ermittelten Widerständen  $R_{MN,PO}$  und  $R_{NO,PM}$  lässt sich nun die elektrische Leitfähigkeit wie folgt berechnen:

$$\sigma = \frac{2 \cdot \ln 2}{\pi \cdot d \cdot (R_{MN,PO} + R_{NO,PM})} \cdot f(x), \quad x = \frac{R_{MN,PO}}{R_{NO,PM}}, \quad (7.2.5)$$

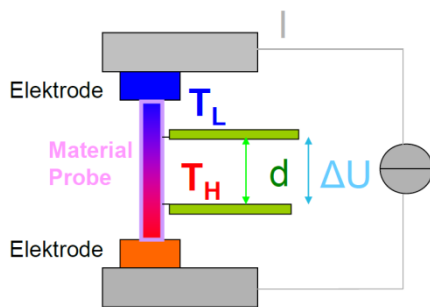
dabei ist  $f$  der von der Geometrie unabhängige Korrekturfaktor und  $d$  die Schichtdicke der Probe.

Durch Anlegen eines orthogonal zur Probe ausgerichteten Magnetfeldes lässt sich die Hall-Koeffizient bestimmen, dieser Koeffizient kann dann ferner, wie oben beschrieben, zur Berechnung von Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit genutzt werden.



Magnetfeldabhängige Messungen wurden so in einem Temperaturbereich von 10 K bis 280 K durchgeführt. Zusätzlich wurde noch der Temperaturverlauf des Widerstandes im Bereich von 30 K bis 280 K ohne ein externes Magnetfeld gemessen. Um die Proben zu kontaktieren wurden speziell für die Messapparatur passende Probenträger verwendet. An diese wurden zunächst vier Kupferdrähte mit Zink gelötet und diese dann mit Indium an die Probe gelötet. Die vier Kontakte wurden dabei gemäß der Messmethode nach van der Pauw am Rand der Probe positioniert. Der so vorbereitete Probenträger wurde am Probenhalter befestigt und die Widerstände überprüft. Waren die Widerstände zwischen den Kontakten alle in etwa gleich, konnte von einer erfolgreichen Kontaktierung ausgegangen werden, und die Probe wurde in die Messapparatur eingeführt.

Die Messungen elektrischer Leitfähigkeit oberhalb der Raumtemperatur wurden an der LSR-3 der Firma Linseis durchgeführt. Ein wesentlicher Aspekt dieser Apparatur wird von der Möglichkeit einer gleichzeitigen Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten beschrieben. Die damit verbundene Zeitersparnis diese Methode unterscheidet von vielen alternativen Herangehensweisen zur Bestimmung dieser Parameter. Das Messprinzip beruht auf der Ermittlung des elektrischen Widerstandes mit der Vier-Punkt-Methode, nach der zwei an den Probenenden befestigte Elektroden nach Anlegen eines konstanten Stromflusses den Abfall der Spannung zwischen den zwei Thermoelementen ermitteln, woraus der Widerstandswert und schließlich die elektrische Leitfähigkeit sich ergeben. Die Messungen erfolgten automatisch in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200 °C unter Heliumatmosphäre.



$$\rho_{el} = \frac{\Delta U \cdot A}{I \cdot d} \quad (7.2.6)$$

$$S = \frac{\Delta U}{T_H - T_L} + S_{Draht} \quad (7.2.7)$$

$\Delta U$  = Spannungsdifferenz zwischen den beiden Thermopaaren,  $A$  = Querschnitt der Probe,  $I$  = Strom,  $d$  = Abstand der Thermoelemente,  $T_H$  = Temperatur des heißen Thermoelements,  $T_L$  = Temperatur des kalten Thermoelements

Abb. 7.2.2. Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten.[177]

Die Zeitersparnis dieser Messapparatur ist zwar vorteilhaft, dennoch ist die Nutzung der LSR-3 durch hohe Anforderungen an die Probengeometrie limitiert. Das Konzept dieser Messung beruht auf Proben die als Quader mit den Abmessungen  $0,4 \times 0,3 \times 1$  cm vorliegen und glatte, saubere Oberflächen aufweisen. Diese Prämisse macht diese Messmethode besonders anfällig für Messfehler, die ggf. zur gleichzeitigen Fehlmessung zweier thermoelektrischer Parameter führt. Laut den Angaben des Herstellers Linseis im Rahmen der Produktwerbung besticht die Methode vor allem weil „*Prismen und zylindrische Proben mit einer Länge von 6 bis 23 mm*“ gemessen werden können. Nach persönlichen Erfahrungen

die im Rahmen zahlreicher Messungen an der Apparatur gewonnen wurden und ähnlichen Berichten innerhalb des universitären Arbeitsumfeldes, sowie vergleichender Gegenüberstellung von Mess- und Literaturdaten, sollte dieser Eignungsbekundung jedoch mit ausreichend akademischer Skepsis begegnet werden. Messergebnisse zeigten, dass dieselbe Probe, zunächst in zylindrischer Form und nach anschließendem Ausschneiden in Form eines Quaders vermessen wurde. Dabei zeigte sich, dass die Probe im zylindrischen Modus immer höhere Messwerte für die elektrische Leitfähigkeit ergab, als die quaderförmige Vergleichsprobe. Durch den Vergleich dieser Messergebnisse mit denen anderer Institutionen, bzw. der mehrmaligen Iteration dieser vergleichenden Messung an dergleichen Probe zeigte sich schließlich, dass die Werte der quaderförmigen Probe den realen Werten am nächsten kommen. Im Rahmen dieser unvoreingenommenen Untersuchung ließen sich Abweichungen von den Realwerten um das 2,5fache belegen, auf die an dieser Stelle nachdrücklich hingewiesen werden muss, um die beschriebenen Messwerte kritisch bewerten zu können.

Für Temperaturen oberhalb der RT wurde die elektrische Leitfähigkeit auch mithilfe der Apparatur „HT-S- $\sigma 2$ “ bestimmt, einer Eigenentwicklung des Institut für Werkstofforschung des deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln, die ebenfalls Simultanmessungen von Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit ermöglicht.[178] Theoretische Grundlage des Messprinzips ist auch hier die Vier-Punkt-Methode zur Bestimmung elektrischer Widerstände, wobei die erforderliche Probenabmessung der im Idealfall quaderförmigen Probe, mit  $1,2 \times 0,4 \times 0,3$  cm etwas von der der LSR-3 abweicht. Linienförmig werden die vier Kontakte mit einem Abstand von 0,3 cm zueinander angeordnet und mithilfe von Federn fixiert, bevor ein Stromfluss über die äußeren Kontakte der Probe angelegt wird. Der auftretende Spannungsabfall wird von den verbleibenden Kontakten im Zentrum der Probe erfasst.

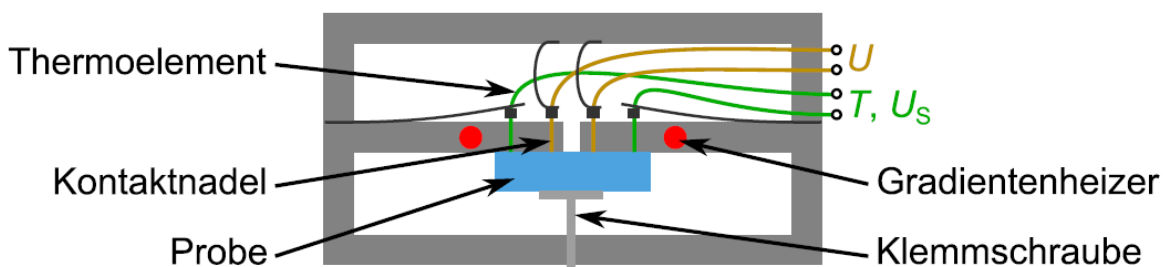


Abb. 7.2.3. Messaufbau der „HT-S- $\sigma 2$ “ zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient.[27]

### 7.2.2. Seebeck-Koeffizient

Zur Messung des Seebeck-Effekts für Temperaturen unterhalb vom Raumtemperatur wurde eine von der Arbeitsgruppe von AG Klar im I. Physikalischen Institut der Justus Liebig Universität Gießen entwickelte Apparatur verwendet. Für Temperaturbereiche oberhalb vom Raumtemperatur wurde die LSR-3 der Firma Linseis sowie die „HT-S-σ2“ verwendet. Hier soll zuerst die Methode für die Messungen bei tiefen Temperaturen behandelt werden.

Das Messprinzip basiert auf dem, in Abschnitt 2.1, beschriebenen Seebeck-Effekt. Durch Umstellen der Gleichung (2.1.1), ergibt sich die abgreifbare Thermospannung, über den Seebeck-Koeffizienten verknüpft, als proportional zur Temperaturdifferenz:

$$U = S \cdot \Delta T. \quad (7.2.8)$$

Die Abbildung 7.2.4 verdeutlicht das Messprinzip, welches auf dem Einstellen eines Temperaturgradienten entlang der Probe basiert. Die Probe ist hierzu mittels Teflonband auf zwei Kupferblöcken arretiert, die separat beheizbar sind.

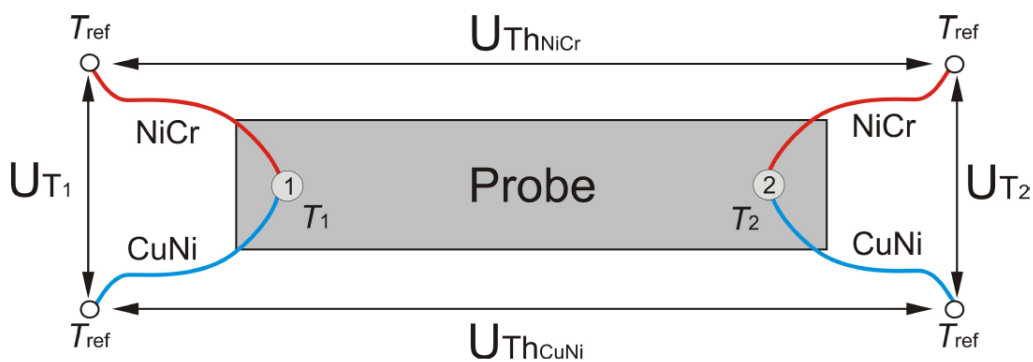


Abb. 7.2.4. Schematische Darstellung des Messprinzips.[179]

An den Punkten 1 und 2 sind die Thermopaare aus jeweils NiCr und CuNi angebracht. Durch sinnvolles Verschalten können die Temperaturen der Probenenden  $T_1$  und  $T_2$ , sowie die Thermospannungen entlang der Probe bestimmt werden. Die Temperaturbestimmung an den Kontaktstellen  $T_1$  und  $T_2$  erfolgt indirekt über die gemessenen Thermospannungen  $U_{T1}$  und  $U_{T2}$ , die zwischen den Drähten des Thermoschenkels abfallen. Diese Thermospannungen verhalten sich proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Referenzpunkt und Temperatur am Probenende. Mithilfe von tabellierten Werten, die für die genutzten Thermopaare vorliegen, ist eine direkte Umrechnung in eine Temperaturdifferenz möglich. Aus den Spannungen  $U_{T1}$  und  $U_{T2}$  und den Referenztemperaturen können die absoluten Temperaturen an den Probenenden  $T_1$  und  $T_2$  bestimmt werden. Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten erfolgt dann mithilfe von  $U_{Th}$ , die allerdings noch um die Beiträge der Drahtmaterialien bereinigt werden muss weil diese zusammen mit der Probe eine Reihenschaltung darstellen, also auch der Seebeckkoeffizient der Drähte mit gemessen wird.

$$S_{\text{Probe}} = S_{\text{gemessen}} + S_{\text{NiCr bzw. CuNi}}. \quad (7.2.9)$$

Dieser Beitrag der Drähte wird beim Auswerten mit einer speziell für diese Messungen geschriebenen Auswertesoftware berücksichtigt und korrigiert. Da über beide Thermoschenkel gemessen werden kann, ergeben sich zwei äquivalente Messwerte. Die jeweiligen Messungen wurden unter einem Vakuum von  $10^{-4}$  mbar von 130 K bis 300 K durchgeführt.

Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten mithilfe der LSR-3 sieht, unter Nutzbarmachung des Seebeck-Effektes, die Installation der Probe zwischen zwei Elektroden vor, deren Temperaturdifferenz zueinander einen probeninternen Temperaturgradienten erzeugen, der an der Seite der Probe bestimmt werden kann.

Die Messungen des Seebeck-Koeffizienten von RT bis 200 °C wurden auch mittels der „HT- $\sigma^2$ “ Apparatur unter Heliumatmosphäre bewerkstelligt. Dabei wurde mithilfe zweier Thermoelemente entlang der Probe eine Temperaturdifferenz erzeugt (siehe Abb. 7.2.3), die die verbleibenden Thermoelemente messen und aus der schließlich die resultierende Thermospannung bestimmt wird.[180]

### 7.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die hier angewandte Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit fußt auf der in Gleichung (7.2.10) dargestellten Beziehung:

$$\kappa = c_p \cdot \rho \cdot a, \quad (7.2.10)$$

wonach sich die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  [W/mK] als Produkt aus thermischer Diffusivität  $a$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ], der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  [J/gK] und der Probendichte  $\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] ergibt.

Als Erstes wird die thermische Diffusivität gemessen, hierzu wurde die vorbereitete Probenplatte mit einem dünnen Graphitfilm besprüht, wobei auf eine adäquate Dicke und eine besonders plane Oberfläche zu achten ist, um belastbare Daten erhalten zu können. Die Messung selbst erfolgt durch das Bestrahlen der Probenunterseite mit einer ca. 300 ms dauernden Xenon-Blitzlampe. Der sich infolge des Temperaturgradienten einstellende zeitliche Verlauf der resultierenden Wärmediffusion bildet ein Verteilungsmuster an der Oberfläche, welches mittels eines Infrarotdetektors nachvollzogen werden kann. Die Erwärmung der Oberseite in ihrem zeitlichen Verlauf sowie die Probendicke ermöglichen die Ermittlung der thermischen Diffusivität.

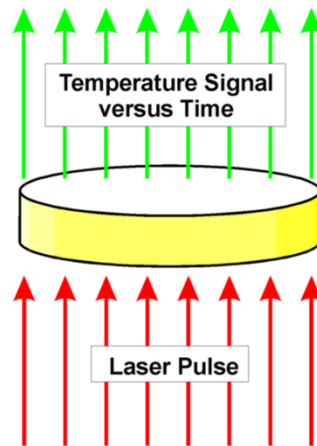


Abb. 7.2.5. schematischer Aufbau des XFA-Messverfahrens (geändert nach (181)).

Die hier angestellten Messungen thermischer Diffusivitäten erfolgten unter Vakuum an einer XFA 500 - Apparatur der Firma Linseis von Raumtemperatur bis 200 °C in 50 °C Schritten bei einer Heizrate von 1 K pro Minute. Die Messung der thermischen Diffusivität erfolgten bei jeder Temperaturstufe mindestens fünfmal welche dann gemittelt wurden und in die Gl. 7.2.10 eingesetzt zu Berechnung der Wärmeleitfähigkeit.

Des Weiteren wurden die thermischen Diffusivitäten mit einer Netzsch LFA 427 gemessen. Die Messung fand auch bei dieser Apparatur unter Vakuum statt.

Die Dichtebestimmung der Tabletten erfolgte mit Hilfe eines Pyknometers nach der folgenden Gleichung

$$\rho = \frac{m_f - m_0}{(m_w - m_0) - (m_{fw} - m_f)} \cdot \rho_w \quad (7.2.11)$$

In dieser Gleichung kommen folgende Variablen zum Einsatz:  $m_0$  für die Masse des leeren Pyknometers,  $m_w$  als Masse des Pyknometer mit dest. Wasser befüllt,  $m_{fw}$  für die Masse des Pyknometers mit dest. Wasser und Feststoff befüllt,  $m_f$  ist die Summe aus Leergewicht des Pyknometers und Feststoffmasse und  $\rho_w$  gibt die Dichte von Wasser bei gegebener Temperatur an.

Das letzte Parameter was zu Berechnung der Wärmeleitfähigkeit noch notwendig ist, ist die spezifische Wärmekapazität  $c_p$ . Hierfür wurden die molaren Wärmekapazitäten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) gemessen und die erhaltenen Werte wurden durch die jeweiligen Molmassen der Proben für die spezifische Wärmekapazität dividiert.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] S. Schlecht, H. Böttner, Energiewandler mit großem Zukunftspotenzial, *Nachr. Chem.* 56, 136-139, **2008**.
- [2] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, Thermoelektrische Multitalente, *Phys. J.* 6, 35-41, **2007**.
- [3] T. Weyrauch, Atomstrom für Marsrover Curiosity, *Raumfahrer. net*, **19.11.2011**.
- [4] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien, *Angew. Chem.* 121, 8768-8792, **2009**.
- [5] M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao, Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 24, 288-305, **2013**.
- [6] J. G. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 7, 105-114, **2008**.
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv. Mater.* 19, 1043-1053, **2007**.
- [8] A. Shakouri, Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41, 399-431, **2011**.
- [9] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Prog. Nat. Sci. Int. mater.* 22, 535-549, **2012**.
- [10] G. E. Smith, R. Wolfe, Thermoelectric Properties of Bismuth-Antimony Alloys. *J. Appl. Phys.* 33, 841-846, **1962**.
- [11] R. Martin-Lopez, A. Dauscher, H. Scherrer, J. Hejtmanek, H. Kenzari, B. Lenoir, Thermoelectric properties of mechanically alloyed Bi-Sb alloys. *Appl. Phys. A* 68, 597-602, **1999**.
- [12] E. Güneş, Inclusion of bismuth nanostructures in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>-alloys and the characterization of their thermoelectric properties, *Master Thesis, Justus-Liebig-Universität-Giessen*, **2012**.
- [13] E. Güneş, B. Landschreiber, D. Hartung, M.T. Elm, C. Rohner, P.J. Klar, Effect of Bismuth Nanotubes on the Thermoelectric Properties of BiSb Alloy Nanocomposites, *J. Electron. Mater.* 43, 2127-2133, **2014**.
- [14] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* 382, 54-56, **1996**.
- [15] I. Kunadian, R. Andrews, M. P. Mengüç, D. Qian, Thermoelectric power generation using doped MWCNTs, *Carbon* 47, 589-601, **2009**.
- [16] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisierung der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. *Abhandlungen der Preußischen Akad. Wissenschaften, Berlin*, 265-389, **1825**.
- [17] J. C Peltier, Nouvelles experiences sur la calorificite des courants electriques, *Ann. Chem*, LVI, 371-387, **1834**.
- [18] W. Thomson, On a Mechanical Theory of Thermoelectric currents, *Proc. R. Soc. Edin.* 3, 91-98, **1851**.
- [19] E. Altenkirch, Über den Nutzeffekt der Thermosäule, *Phys. Z.* 10, 560, **1909**.
- [20] H. S. Leipner, Thermoelektrische Materialien, Vortrag auf Innovationsforum „Neue Thermoelektrische Werkstoffe, Technologie und Bauelemente“, *Chemnitz*, **2008**.
- [21] Ørsted Notiz von neuen elektrisch-magnetischen Versuchen des Herrn Seebeck in Berlin. *Annalen der Physik* 73, 430-432, **1823**.
- [22] E. Lenz, Über einige Versuche im Gebiete der Galvanismus. *Bulletin scientifique publié par l'Académie impériale des sciences de St.-Petersbourg* 21, 321-326, **1838**.
- [23] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Mater.* 4, 152-158, **2010**.
- [24] M. Strasser, Entwicklung und Charakterisierung mikrostrukturierter thermoelektrischer Generatoren in Silizium-Halbleitertechnologie, *Dissertation, Technische Universität München*, **2004**.
- [25] A. F. Joffe, The Revival of Thermoelectricity, *Sci. Am.* 199, 31-37, **1958**.
- [26] G. Wiedemann, R. Franz, Über die Wärme - Leitfähigkeit der Metalle, *Ann. Phys.* 165, 497-531, **2006**.
- [27] A. Schmitz, Bleitellurid mit erhöhter mechanischer Stabilität für zylindrische thermoelektrische Generatoren, *Dissertation DLR Köln*, **2013**.
- [28] B. Landschreiber, Nanostrukturierte Thermoelektrika auf Basis von Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>-Legierungen, *Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen*, **2013**.
- [29] H. Scherrer, S. Scherrer: Thermoelectric materials. In *CRC handbook of thermoelectrics*, 211-237, **1995**.
- [30] M. Stordeur: Valence band structure and their thermoelectric figure-of-merit of (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. In *CRC handbook of thermoelectrics*, 239-255, **1995**.
- [31] E. A. Skrabek, D. S. Trimmer: Properties of the general TAGS system. In *CRC handbook of thermoelectrics*, 267-275, **1995**.

- [32] G. A. Slack, M. A. Hussain: The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators. *J. Appl. Phys.* 70, 2694, **1991**.
- [33] P. Van Gerwen, T. Slater, J. B. Chévrier, K. Baert, R. Mertens: Thin-film boron-doped polycrystalline silicon 70 %-germanium 30 % for thermopiles, *Sensors Actuators A* 53, 325, **1996**.
- [34] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, Festkörperphysik, *Oldenbourg Verlag*, **2007**.
- [35] A. Sommerfeld, H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle, in *Handb. der Phys.* 333-622, Springer, **1933**.
- [36] M. Cutler, J. F. Leavy, R. L. Fitzpatrick. Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide. *Phys. Rev. A* 133, 1143, **1964**.
- [37] P. Pichanusakorn, P. Bandaru, Nanostructured thermoelectrics, *Mater. Sci. Eng. R* 67, 19, **2010**.
- [38] W. Liua, X. Yana, G. Chenb, Z. Ren, Recent advances in thermoelectric nano composites, *Nano Energy*, 1, 42-56, **2012**.
- [39] D. G. Cantrell, P. N. Butcher, A Calculation of the Phonon-drag Contribution to the Thermopower of Quasi-2D Electrons Coupled to 3D Phonons: I. General Theory, *Solid State Phys.* 20, 1985-1992, **1987**.
- [40] C. Stiewe, Neue Materialien für die Thermogeneratorik. *Dissertation, Justus Liebig-Universität Gießen*, **2009**.
- [41] G. Chen, Nanoscale energy transport and conversion, *Oxford*, 237-238, **2005**.
- [42] H. J. Goldsmid, A. W. Penn, Boundary Scattering of Phonons in Solid Solutions, *Phys. Lett.* 27A, 523-525, **1968**.
- [43] T. M. Tritt, M. A. Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena and applications: A bird's eye view, *MRS Bull.* 31, 188, **2006**.
- [44] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdari, Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 96, 045901, **2006**.
- [45] G. A. Slack, New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling, In *CRC handbook of thermoelectrics*, 407-440, **1995**.
- [46] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectr Basic Princ. New Mater. Dev.* 177-207, Springer, **2010**.
- [47] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub>: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chem. Mater.* 18, 1873-1877, **2006**.
- [48] E. S. Toberer, A. F. May G. J. Snyder, Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials, *Chem. Mater.* 22, 624-634, **2010**.
- [49] H. Kleinke, New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides. *Chem. Mater.* 22, 604-611, **2010**.
- [50] C. Godart, A. P. Goncalves, E. B. Lopes, B. Villeroy, Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials, *Prop. Appl. Thermoelectr. Mater.* 19-49, Springer, **2009**.
- [51] M. Mikami, R. Funahashi, The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> compounds, *J. Solid State Chem.* 178, 1670-1674, **2005**.
- [52] E. I. Rogacheva, Non-stoichiometry and problem of heavy doping in semiconductor phases, *Mat. Sci. in Semicon. Proc.* 6, 491-496, **2003**.
- [53] R. S. Wagner, W. C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.* 4, 89-90, **1964**.
- [54] K. Kolasinski, Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, Solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10, 182-191, **2006**.
- [55] J. Sarkar, G. G. Khan, A. Basumallick, Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. *Bull. Mater. Sci.* 30, 271-290, **2007**.
- [56] K. Choy, Chemical vapour deposition of coatings. *Prog. Mater. Sci.* 48, 57-170, **2003**.
- [57] C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, G. N. Angelopoulos, Principles and applications of CVD powder technology. *Mater. Sci. Eng. R* 53, 1-72, **2006**.
- [58] E. Güneş, Synthese von Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>-Nanopartikeln (Thermoelektrika) durch Kugelmahlen, *Bachelor Thesis Justus-Liebig-Universität Gießen*, **2010**.
- [59] B. Landschreiber, E. Güneş, C. Rohner, G. Homm, C. Will, A. Sesselmann, P.J. Klar, E. Müller, S. Schlecht, Comparison of the Structural and Thermoelectric Properties of Ball-milled and Co-reduced Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> Nanoalloys, *AIP Conf. Proc.* 303, 1449, **2012**.
- [60] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z. Ren, Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach. *Adv. Funct. Mater.* 20, 357-376, **2010**.
- [61] C. Wan, Y. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Koumoto, Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11, 044306, **2010**.

- [62] H. Alam, S. Ramakrishna, A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy* 2, 190-212, **2013**.
- [63] Y. Ma, R. Heijl, A. E. C. Palmqvist, Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 48, 2767-2778, **2013**.
- [64] D. M. Rowe, V. S. Shukla, N. Savvides, Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys, *Nature*, 290, 765-766, **1981**.
- [65] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Phys. Rev. B* 47, 16631-16634, **1993**.
- [66] M. Zebajadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications, *Energy Environ. Sci.* 5, 5147-5162, **2012**.
- [67] L. E. Bell, Cooling Heating Generating Power and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science* 321, 1457-1561, **2008**.
- [68] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, A. Shakouri, „Nanoparticle-in-Alloy“ Approach to Efficient Thermoelectrics: Silicides in SiGe, *Nano Lett.* 9, 711-715, **2009**.
- [69] M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, M. Muhammed, The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb<sub>3</sub>. *Adv. Funct. Mater.* 14, 1189-1196, **2004**.
- [70] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science* 320, 634-638, **2008**.
- [71] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B*, 47, 12727-12731, **1993**.
- [72] P. Larson, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, Electronic structure and transport of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and BaBiTe<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 61, 8162-8171, **2000**.
- [73] L. D. Hicks, T. C. Harman, M. S. Dresselhaus, Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.* 63, 3230-3232, **1993**.
- [74] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Keli, J. K. Yu, W. A. Goddard, J. R. Heath, Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials, *Nature*, 451, 168-171, **2008**.
- [75] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, *Nature*, 451, 163-168, **2008**.
- [76] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. La Forge, Quantum Dot Superlattice, Thermoelectric Materials and Devices, *Science*, 297, 2229-2231, **2002**.
- [77] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O'Quinn, S. Liu, N. El-Masry, Low-temperature organometallic epitaxy and its application to superlattice structures in thermoelectrics, *Phys. Lett.* 75, 1104-1106, **1999**.
- [78] J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures, *Phys. Rev. B* 70, 115334, **2004**.
- [79] J. M. O. Zide, D. O. Klenov, S. Stemmer, A. C. Gossard, G. Zeng, J. E. Bowers, D. Vashaee, A. Shakouri, Thermoelectric power factor in semiconductors with buried epitaxial semimetallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 87, 112102, **2005**.
- [80] J. M. O. Zide, D. Vashaee, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri, A. C. Gossard, Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.28</sub>Al<sub>0.19</sub>As superlattices, *Phys. Rev. B*, 74, 205335, **2006**.
- [81] J. P. A. Makongo, D. K. Misra, X. Zhou, A. Pant, M. R. Shabetai, X. Su, C. Uher, K. L. Stokes, P. F. P. Poudeu, Simultaneous Large Enhancements in Thermopower and Electrical Conductivity of Bulk Nanostructured Half-Heusler Alloys, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18843-18852, **2011**.
- [82] S. Cho, Y. Kim, S. J. Youn, A. DiVenere, G. K. L. Wong, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, L. J. Olafsen, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, C. A. Hoffman, Artificially ordered Bi/Sb superlattice alloys: Fabrication and transport properties, *Phys. Rev. B*, 64, 235330, **2001**.
- [83] Riedel, E. *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **2004**.
- [84] Binder, H. H. *Lexikon der chemischen Elemente*, S. Hirzel Verlag, **1999**.
- [85] B. Lenoir, A. Demouge, D. Perrin, H. Scherrer, S. Scherrer, M. Cassart, J.P. Michenaud, Growth of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloys by the traveling heater method, *J. Phys. Chem. Solids*, 56, 99-105, **1995**.
- [86] H. J. Goldsmid, Bismuth-antimony alloys. *Phys. Status Solidi* 1, 7-28, **1970**.
- [87] E. G. Bowen, W. Morris Jones, An X-ray investigation of the Bismuth-Antimony Alloys, *Philos. Mag.* 7, 1029-1032, **1932**.
- [88] W. F. Ehret, M. B. Abramson, The Nature of the Solid Phase in the System Antimony-Bismuth. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 385-388, **1934**.
-



- [89] R. Martin-Lopez, M. Zandona, H. Scherrer, Mechanical alloying of  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ , *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 16-18, **1996**.
- [90] R. Martin-Lopez, B. Lenoir, A. Dauscher, X. Devaux, W. Dummmler, H. Scherrer, Bi-Sb Semiconductor Alloy Synthesized by Mechanical Alloying, *Scr. Mater.* 37, 219-226, **1997**.
- [91] R. Martin-Lopez, B. Lenoir, X. Devaux, A. Dauscher, H. Scherrer, Mechanical alloying of BiSb semiconducting alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 248, 147-152, **1998**.
- [92] R. Martin-Lopez, S. Zayakin, B. Lenoir, F. Brochin, A. Dauscher, H. Scherrer, Mechanical properties of extruded  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  alloy prepared by mechanical alloying. *Philos. Mag. Lett.* 78, 283-287, **1998**.
- [93] S. Golin, Band model for bismuth-antimony alloys, *Phys. Rev.* 176, 830, **1968**.
- [94] G. Oelgart, R. Herrmann, Cyclotron Masses in Semiconducting  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys. *Phys. Stat. Sol. B* 75, 189-196, **1976**.
- [95] P. W. Chao, H. T. Chu, Y. H. Kao, Nonlinear band-parameter variations in dilute bismuth antimony alloys. *Phys. Rev. B* 9, 4030-4034, **1974**.
- [96] A. L. Jain, Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev.* 114, 1518-1528, **1959**.
- [97] W. Kraak, G. Oelgart, G. Schneider, R. Herrmann, The Semiconductor-Semimetal Transition in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys with  $x > 0.22$ . *Phys. Rev. B* 88, 105-110, **1978**.
- [98] G. Oelgart, G. Schneider, W. Kraak und R. Herrmann, The semiconductor-semimetal transition in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys, *Phys. Stat. Sol. B* 74, 75-78, **1976**.
- [99] B. Lenoir, M. Cassart, J.P. Michenaud, H. Scherrer, S. Scherrer, Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 89-99, **1996**.
- [100] B. Landschreiber, E. Güneş, G. Homm, C. Will, P. Tomeš, C. Rohner, A. Sesselmann, P. J. Klar, S. Paschen, E. Müller, S. Schlecht, Structural and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Nanoalloys Prepared by Mechanical Alloying, *J. Electron. Mater.* 42, 2356-2361, **2013**.
- [101] C. H. Will, M. T. Elm, P. J. Klar, B. Landschreiber, E. Güneş, S. Schlecht, Effect of nanostructuring on the band structure and the galvanomagnetic properties in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys, *J. Appl. Phys.* 114, 193707, **2013**.
- [102] P. Cucka, C. S. Barrett, The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. *Acta Crystallogr.* 15, 865-872, **1962**.
- [103] W. M. Yim, A. Amith, Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling, *Solid-State Electron.* 15, 1141-1165, **1972**.
- [104] X. Devaux, F. Brochin, A. Dauscher, B. Lenoir, R. Martin-Lopez, H. Scherrer, S. Scherrer, Production of ultrafine powders of Bi-Sb solid solution, *Nanostruct. Mater.* 8, 137, **1997**.
- [105] N. Wagner, O. Brümmer, Bandstruktur und thermoelektrische Eigenschaften von Wismut-Antimon-Legierungen. *Krist. und Tech.* 8, 729-742, **1973**.
- [106] O. Rabin, Y. M. Lin, M. S. Dresselhaus, Anomalous high thermoelectric figure of merit in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires by carrier pocket alignment, *Appl. Phys. Lett.* 79, 81-83, **2001**.
- [107] A. Datta, G. S. Nolas, Composition controlled synthesis of Bi rich  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloy nanocrystals by a low temperature polyol process, *Cryst. Eng. Comm.* 13, 2753-2757, **2011**.
- [108] Y. M. Lin, O. Rabin, S. B. Cronin, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, Semimetal-semiconductor transition in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloy nanowires and their thermoelectric properties, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2403-2405, **2002**.
- [109] R. C. Mallik, V. D. Das, Size- and temperature-dependent thermoelectric and electrical properties of BiSb alloy thin films. *Vacuum* 77, 275-285, **2005**.
- [110] Y.-M. Lin, X. Sun, M. S. Dresselhaus, Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires, *Phys. Rev. B* 67, 4610, **2000**.
- [111] S. Iijima, Helical microtubulus of graphitic carbon, *Nature* 354, 56-58, **1991**.
- [112] K. Balasubramanian, M. Burghard, Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren, *Chem. Unserer Zeit*, 39, 16-25, **2005**.
- [113] B. P. Moller, Herstellung, Charakterisierung und Weiterverarbeitung von Carbon Nanotube Dispersionen, *Dissertation Universität Stuttgart*, **2013**.
- [114] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363, 603-905, **1993**.
- [115] A. Jung, Functional Material based on Carbon Nanotubs, *Dissertation Erlangen*, **2007**.
- [116] T. Koker, Konzeption und Realisierung einer neuen Prozesskette zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendung, *Dissertation, Universität Karlsruhe*, **2006**.
- [117] S. Essig, Elektrolumineszenz von metallischen Kohlenstoffnanoröhren, *Diplomarbeit Karlsruhe*, **2009**.
- [118] M. M Tracey, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381, 678-680, **1996**.

- [119] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A* 69, 255, **1999**.
- [120] R. Klingeler, C. Kramberger, C. Müller, T. Pichler, A. Leonhardt, B. Büchner, Funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren: Materialforschung in der Nanowelt, *Wiss. Z. TU Dresden* 56, 1-2, **2007**.
- [121] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature* 384, 147-150, **1996**.
- [122] N. Hamada, S. I. Sawada, A. Oshiyama, New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579-81, **1992**.
- [123] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature* 389, 582-584, **1997**.
- [124] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultsch, Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties, *Wiley-VCH, Weinheim*, **2003**.
- [125] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109-162, **2009**.
- [126] V. H. Crespi, M. L. Cohen, A. Rubio, In Situ Band Gap Engineering of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 79, 2093, **1997**.
- [127] A. Urbina, I. Echeverrina, A. Perez-Garrido, A. Diaz-Sanchez, J. Abellan, Quantum Conductance Steps in Solutions of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 90, 106603, **2003**.
- [128] N. Wilson, D. Cobden, J. Macpherson, Singel Wall Carbon Nanotube Conducting Probe Tips, *J. Phys. Chem. B*, 106, 13102-13105, **2002**.
- [129] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Physikal Properties of Carbon Nanotubes, *Imperial College Press*, **2003**.
- [130] P. R. Bandaru, Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1-29, **2007**.
- [131] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett.* 6, 96-100, **2006**.
- [132] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A.T. Johnson, J. E. Fischer, Carbon nanotubes composites for thermal management, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2767-2769, **2002**.
- [133] Y. Zhang, X. L. Wang, W. K. Yeoh, R. K. Zheng, C. Zhang, Electrical and thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , *Appl. Phys. Lett.* 101, 031909, **2012**.
- [134] J. W. Jiang, J. S. Wang, B. W. Li, A nonequilibrium Green's function study of thermoelectric properties in single-walled carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 109, 014326, **2011**.
- [135] K. T. Kim, S. Y. Choi, E. H. Shin, K. S. Moon, H. Y. Koo, G.-G. Lee, G. H. Ha, The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  composite, *Carbon* 52, 541-549, **2013**.
- [136] B. K. Lim, C. B. Mo, D. H. Nam, S. H. Hong, Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotube/Cu Nanocomposites by Molecular-Level Mixing and Controlled Oxidation Process, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 78-84, **2010**.
- [137] C. Yu, Y. S. Kim, D. Kim, J. C. Grunlan, Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites, *Nano Lett.* 8, 4428-4432, **2008**.
- [138] Q. Yao, L. Chen, W. Zhang, S. Liufu, X. Chen, Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites, *ACS Nano* 4, 2445-2451, **2010**.
- [139] D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. Grunlan, C. Yu, Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly (3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), *ACS Nano* 4, 5113-5123, **2010**.
- [140] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, Load transfer and deformation mechanism in carbon nanotube polystyrene composites, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2868-2870, **2000**.
- [141] H. Mishra, B. Cola, V. Rawat, P. Amama, K. G. Biswas, X. Xu, Thermomechanical and thermal contact characteristics of bismuth telluride films electrodeposited on carbon nanotube arrays. *Adv. Mater.* 21, 4280-4283, **2009**.
- [142] F. Ren, H. Wang, P. A. Menchhofer, J. O. Kiggans, Thermoelectric and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube doped  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  thermoelectric material, *Appl. Phys. Lett.* 103, 221907, **2013**.
- [143] A. Mukhopadhyay, B. T. T. Chu, M. L. H. Green, R. I. Todd, Understanding the mechanical reinforcement of uniformly dispersed multiwalled carbon nanotubes in alumino-borosilicate glass ceramic, *Acta Mater.* 58, 2685-2697, **2010**.
- [144] T. Kobayashi, K. Yoshida, T. Yano, Microstructure, mechanical and thermal properties of  $\text{B}_4\text{C}/\text{CNT}$  composites with Al additive, *J. Nucl. Mater.* 440, 524, **2013**.

- [145] H. Kienle, E. Bader, Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, *Stuttgart, Enke*, **1980**.
- [146] S. Rossow, Entwicklung einer speziellen Aktivkohle für den Einsatz für Biogasentschwefelung und Untersuchung der Leistungsfähigkeit im Labor und im praktischen Einsatz, *Dissertation, Universität Rostock*, **2009**.
- [147] G. Zhang, A. Su, Y. Du, J. Qu, Y. Xu, Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *J. Colloid Interf. Sci.* 433, 149-155, **2014**.
- [148] J. Xu, J. Zhao, J. Xu, T. Zang, X. Li, X. Di, J. Ni, J. Wang, J. Cen, Influence of Surface Chemistry of Activated Carbon on the Activity of Gold/Activated Carbon Catalyst in Acetylene Hydrochlorination, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 14272-14281, **2014**.
- [149] C. A. Basar, Y. Önal, T. Kiliç, D. Eren, Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures. *J. Hazard. Mater. B* 127, 73-80, **2005**.
- [150] A. Arenillas, F. Rubiera, J. B. Parra, C. O. Ania, J.J. Pis, Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection, *Appl. Surf. Sci.* 252, 619-624, **2005**.
- [151] H. N. Cheng, L. H. Wartelle, K. T. Klasson. Solid-state NMR and ESR studies of activated carbons produced from pecan shells, *Carbon* 48, 2455-2469, **2010**.
- [152] M. Özdemir, T. Bolgaz, C. Saka, Ö. Şahin, Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 92, 171-175, **2011**.
- [153] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. B. Douche, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Process. Technol.* 92, 1203-1212, **2011**.
- [154] M. Olivares-Marín, C. Fernandez-González, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 252, 5967-5971, **2006**.
- [155] B. Steinweg, Über den Stofftransport bei Ad- und Desorption von Schadstoffen an/ von Aktivkohle im Bereich umweltrelevanter Gaskonzentration, *Dissertation Technische Universität Kaiserslautern*, **1996**.
- [156] T. J. Badosz, Activated carbon surface in environmental remediation, *Elsevier*, **2006**.
- [157] M. Açıkyıldız, A. Gurses, S. Karaca, Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation, *Micropor. Mesopor. Mat.* 198, 45-49, **2014**.
- [158] M.T. Kartel, N. V. Sych, M. M. Tsyba, V. V. Strelko, Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate, *Carbon* 44, 1013-1024, **2005**.
- [159] J. Xu, L. Chen, Q. Hongqiang, J. Yunhong, X. Jixing, X. Guangen, Preparation and characterization of activated carbon from reedy grassleaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 320, 674-680, **2014**.
- [160] M. L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, A. Al-Dujaili, Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 99, 155-160, **2013**.
- [161] M. J. D. Mahboub, A. Ahadpour, H. Rashidi, N. Jahanshahi, Investigating parameters on the preparation of mesoporous activated carbons by the combination of chemical and physical activations using the Taguchi method, *Adsorption* 18, 297-305, **2012**.
- [162] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Activated carbon, 1st edn. Elsevier, **2006**.
- [163] S. D. Faust, O. M. Aly, Chemistry of Water Treatment, Boca Raton: Lewis, **1998**.
- [164] J. S. Mänz, NSO-Heterocyclen und verwandte Verbindungen im Grundwasser von teerbelasteten Altlaststandorten und in angrenzenden Fließgewässern -Analytik, Vorkommen und Adsorption auf Aktivkohle, *Dissertation Universität Lüneburg*, **2012**.
- [165] R. C. Bansal, M. Goyal, Activated carbon adsorption, CRC press, USA, **2005**.
- [166] R. Reichardt, *Ereignisdiskrete Simulation einer Hochenergie-Kugelmühle*, *Dissertation Universität Siegen*, **2005**.
- [167] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46, 1-184, **2001**.
- [168] Rydberg, J. R. No Title. *Z. phys. Ch.* 33, 354-358, **1900**.
- [169] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*, 7. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner-Verlag, **2011**.
- [170] J. P. Dismukes, R. J. Paff, R. T. Smith, R. Ulmer, Lattice Parameter and Density in Bismuth-Antimony Alloys, *J. Chem. Eng. Data*, 13, 317-320, **1968**.
- [171] Z. M. Gibbs, H.-S. Kim, H. Wang, G. J. Snyder, Band gap estimation from temperature dependent Seebeck measurement-Deviations from the  $2e|S|_{\max}T_{\max}$  relation, *Appl. Phys. Lett.* 106, 022112, **2015**.
- [172] J. Schmitt, Z. M. Gibbs, G. J. Snyder, C. Felser, Resolving the True Band Gap of ZrNiSn Half-Heusler Thermoelectric Materials, *Mater. Horiz.* 00, 1-3, **2014**.

- [173] N. Farahi, S. Prabhudev, M. Bugnet, G. A. Botton, J. Zhao, J. S. Tse, J. R. Salvador, H. Kleinke, Enhanced figure of merit in  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,877}\text{Ge}_{0,1}\text{Bi}_{0,023}$ / multi wall carbon nanotube nanocomposites, *RSC. Adv.* 5, 65328, **2015**.
- [174] S. Dutta, V. Shubha, T. Ramesh, F. Dsa, Thermal and electronic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys, *J. Alloys Compd.* 467, 305-309, **2009**.
- [175] B.-W. Kim, S. Pfeifer, S.-H. Park, P. R. Bandaru, The experimental determination of the onset of electrical and thermal conductivity percolation thresholds in carbon nanotube-polymer composites, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1, 114, **2011**.
- [176] L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Rep.* 13, 1-9, **1958**.
- [177] M. Bartel, Thermoelektrische Messtechnik und Thermoelektrische Systeme, Seminar Sensoren Fernuni Hagen, **2010**.
- [178] J. de Boor, C. Stiewe, P. Ziolkowski, T. Dasgupta, G. Karpinski, E. Lenz, F. Edler, E. Mueller, High-Temperature Measurement of Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity, *J. Electron. Mater.* 42, 1711-1718, **2013**.
- [179] G. Homm. Thermoelektrische Messungen an mikrostrukturierten und metallischen ZnO-Schichten. *Diplomarbeit Justus Liebig Universität Giessen*, **2008**.
- [180] J. de Boor, E. Müller, Data analysis for Seebeck coefficient measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 84, 065102, **2013**.
- [181] [http://en.wikipedia.org/wiki/Laser\\_flash\\_analysis](http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_flash_analysis)

## 9. Anhang

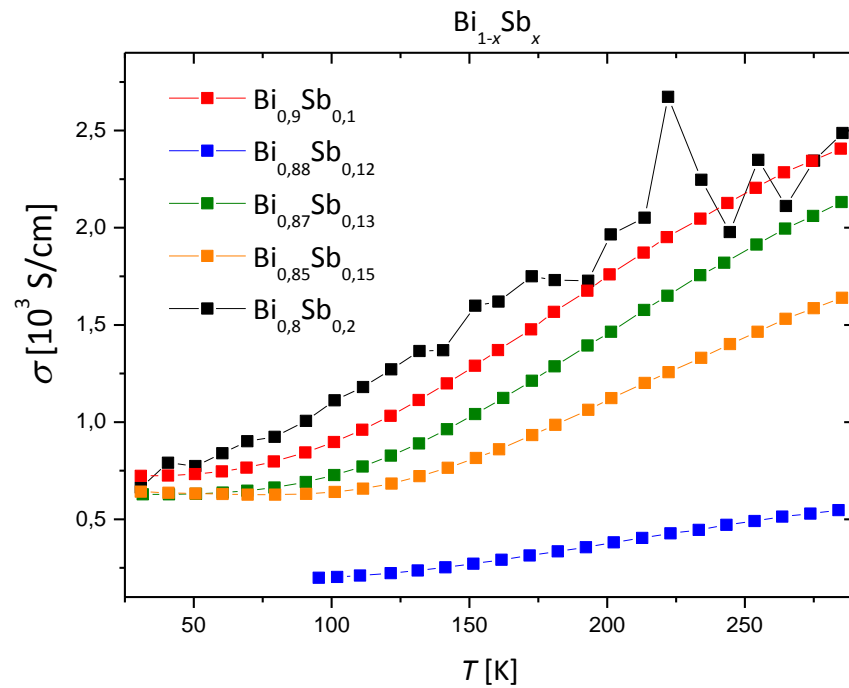


Abb. 9.1. Elektrische Leitfähigkeiten der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  aufgetragen gegen die Temperatur.

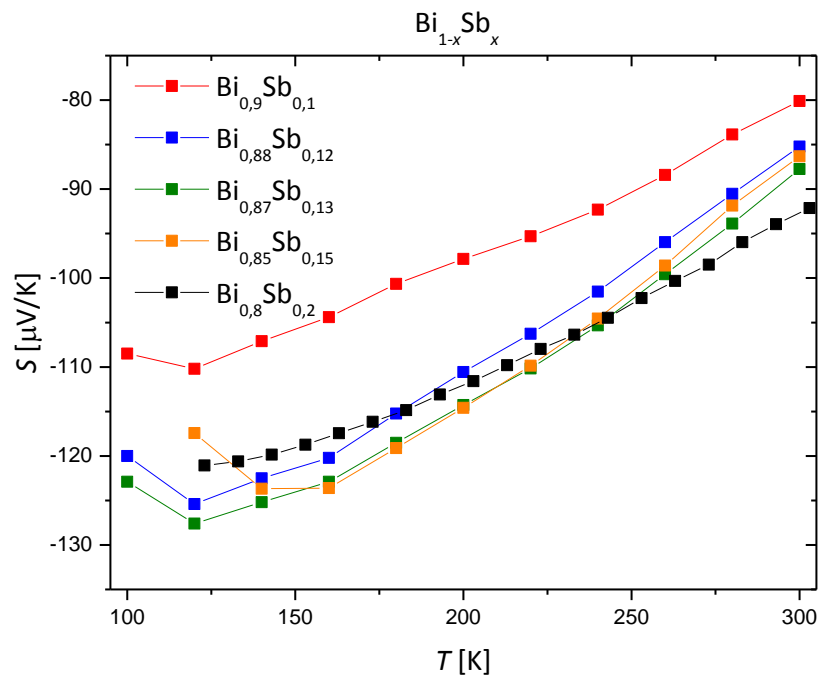


Abb. 9.2. Seebeckkoeffizienten der Probenreihe  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  aufgetragen gegen die Temperatur.

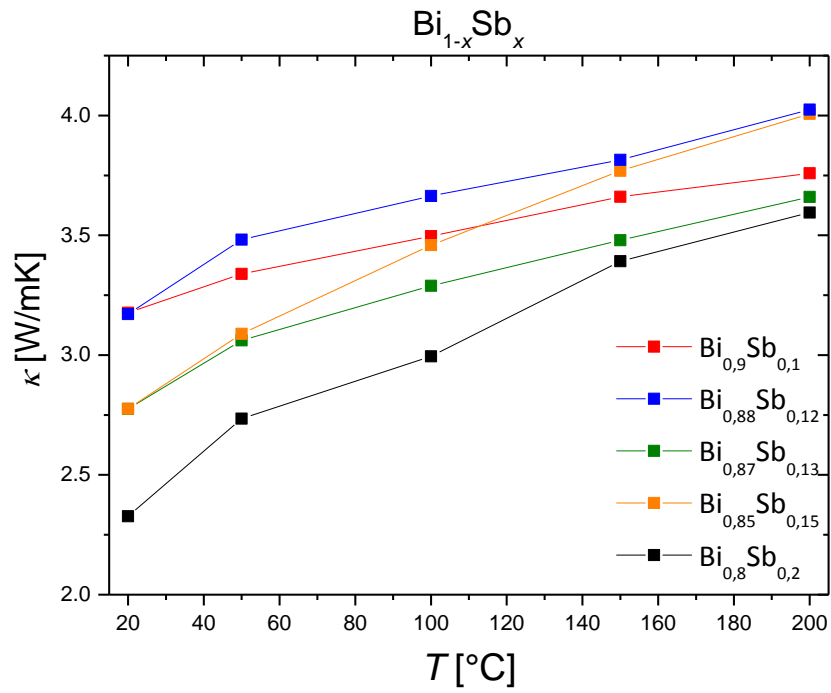


Abb. 9.3. Wärmeleitfähigkeit der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  aufgetragen gegen die Temperatur.

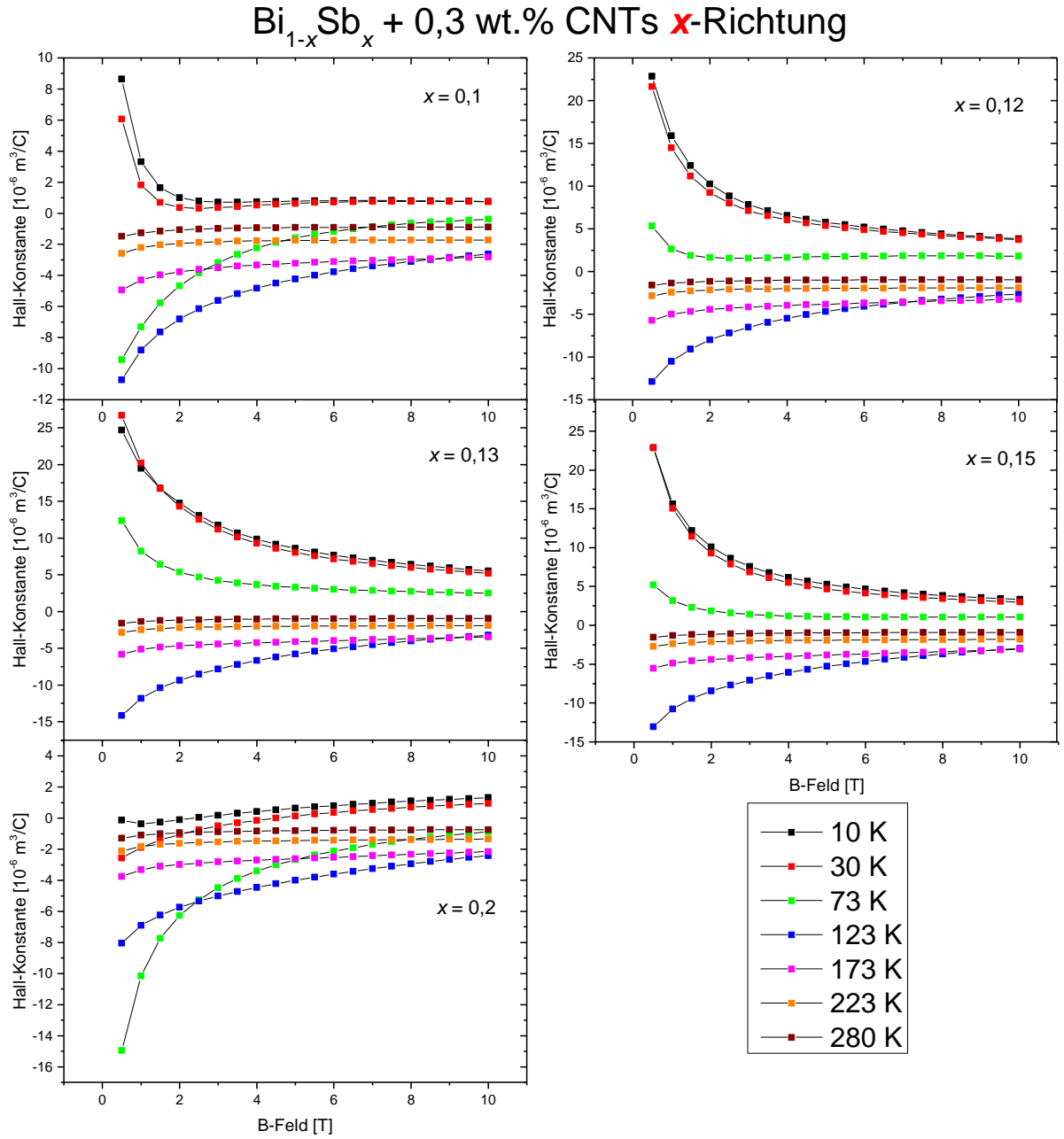


Abb. 9.4. Magnetfeldabhängige Messungen der Hall-Konstante der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  in **x**-Richtung für verschiedene Temperaturen

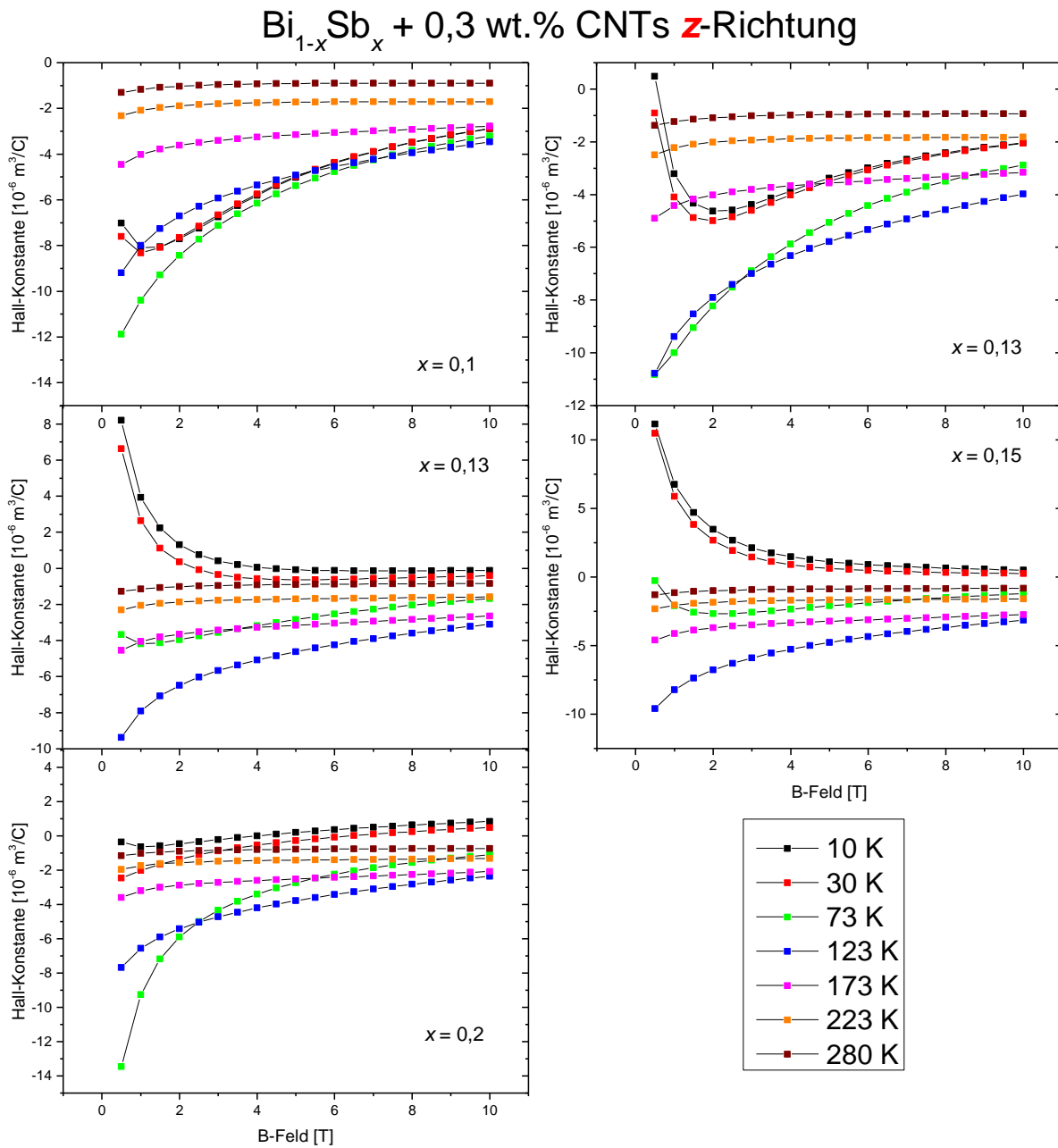


Abb. 9.5. Magnetfeldabhängige Messungen der Hall-Konstante der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ CNTs}$  in z-Richtung für verschiedene Temperaturen



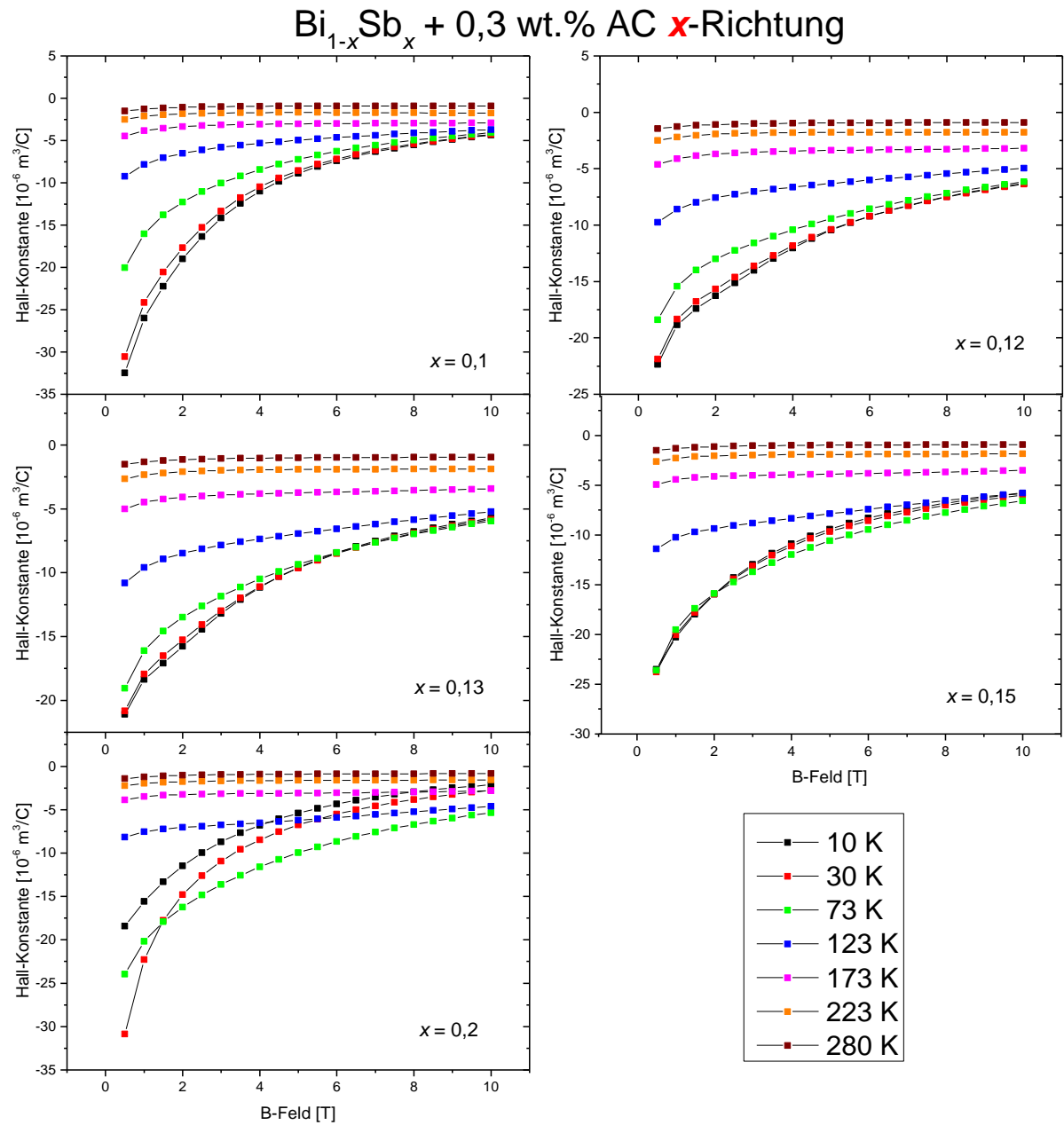
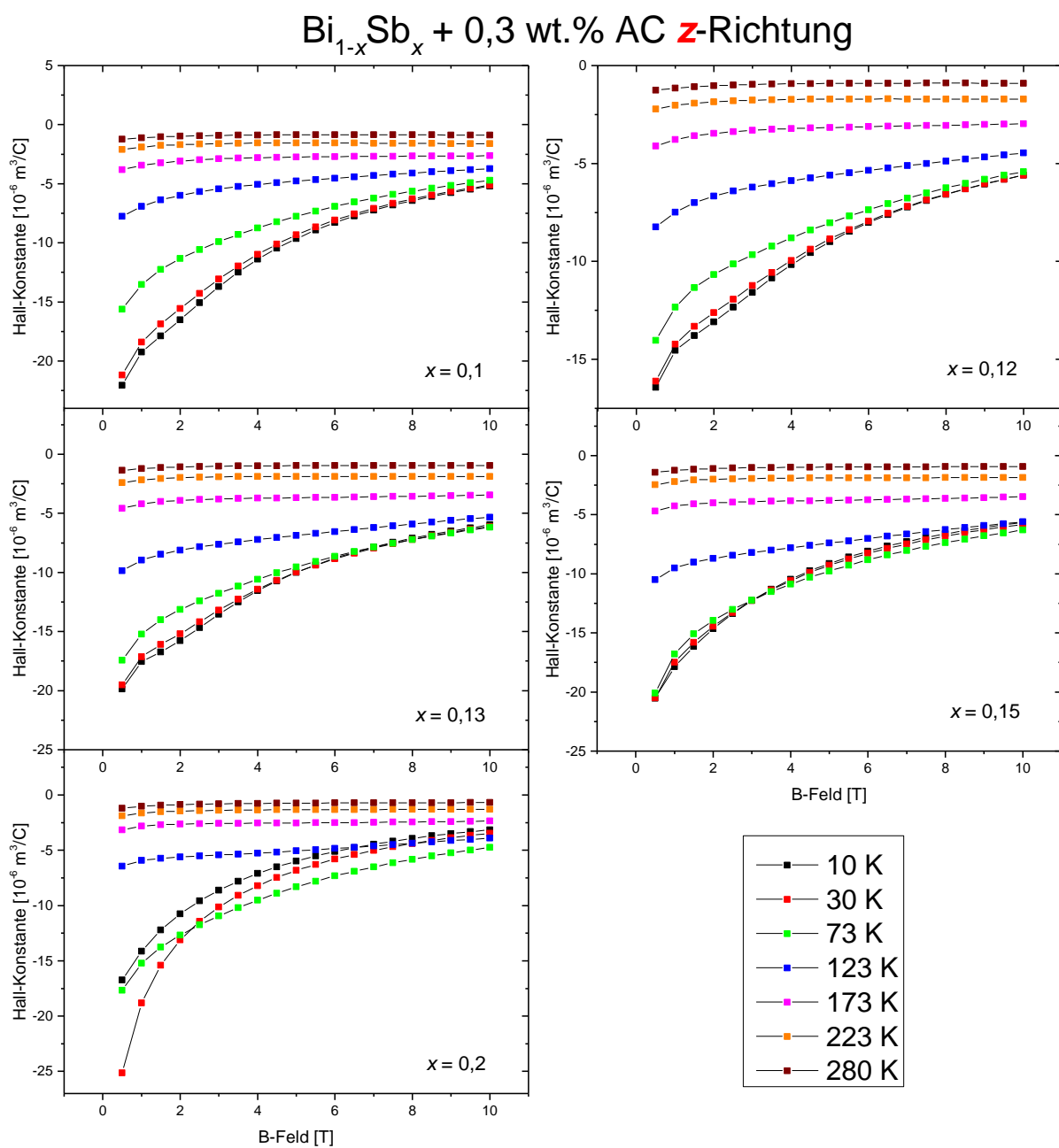


Abb. 9.6. Magnetfeldabhängige Messungen der Hall-Konstante der Probenserie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x + 0,3 \text{ wt.}\% \text{ AC}$  in  $x$ -Richtung für verschiedene Temperaturen



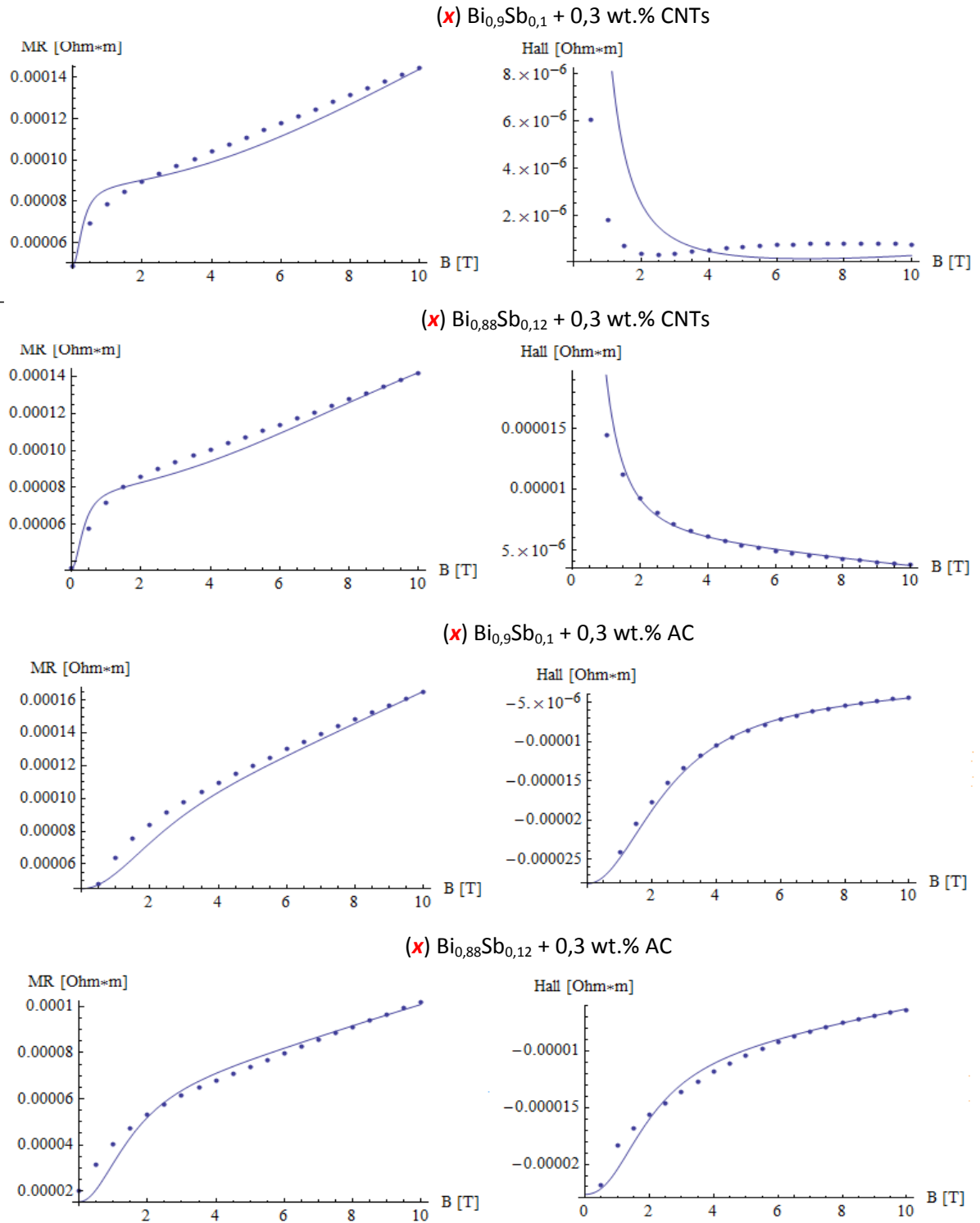


Abb. 9.8. An das Drei-Band-Modell angepasste Messdaten der Magnetowiderstand (MR)- und Hall-Koeffizientenmessungen vier beispielhafter Probenreihen.



## 10. Publikationen

- 2016** *“Design and test of an apparatus for transient measurements of the thermal conductivity and volumetric heat capacity of solids”*  
F. Gather , P. J. Klar, E. Güneş  
*Rev.Sci. Instrum.*, eingereicht
- 2015** *“The Structure and the thermoelectric properties of nanostructured  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys synthesized by mechanical alloying”*  
E. Güneş, B. Landschreiber, G. Homm, C. Wiegand, P. Tomeš, C. Will, S. Paschen, P. J. Klar, S. Schlecht, M. S. Wickleder  
*J. Alloy. Compd.*, eingereicht
- 2014** *“Effect of Bismuth Nanotubes on the Thermoelectric Properties of BiSb Alloy Nanocomposites”*  
E. Güneş, B. Landschreiber, D. Hartung, M. T. Elm, C. Rohner, P. J. Klar, S. Schlecht  
*J. Electron. Mater.* 43 (6), 2127-2133.
- 2014** *“Nanoscale  $FeS_2$  (Pyrite) as a Sustainable Thermoelectric Material”*  
C. Uhlig, E. Güneş, A. S. Schulze, M. T. Elm, P. J. Klar, S. Schlecht  
*J. Electron. Mater.* 43 (6), 2362-2370.
- 2013** *“Effect of nanostructuring on the band structure and the galvanomagnetic properties in  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys”*  
C. H. Will, M. T. Elm, P. J. Klar, B. Landschreiber, E. Güneş, S. Schlecht  
*J. Appl. Phys.* 114 (19), 193707.
- 2013** *“Structural and Thermoelectric Properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Nanoalloys Prepared by Mechanical Alloying”*  
B. Landschreiber, E. Güneş, G. Homm, C. Will, P. Tomeš, C. Rohner, A. Sesselmann, P. J. Klar, S. Paschen, E. Müller, S. Schlecht  
*J. Electron. Mater.* 42 (7), 2356-2361.
- 2012** *“Eisensulfide als nachhaltige thermoelektrische Materialien”*  
S. Schlecht, C. Uhlig, O. Falkenbach, E. Güneş  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* 638 (10), 1560-1560.
- 2012** *“Comparison of the structural and thermoelectric properties of ball-milled and co-reduced  $Bi_{1-x}Sb_x$  nanoalloys”*  
B. Landschreiber, E. Güneş, C. Rohner, G. Homm, C. Will, A. Sesselmann, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht  
*AIP Conf. Proc.* 1449 (1), 303-306.

## 11. Tagungsbeiträge

### Vorträge:

16. – 19.04.2015     International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2015), Oludenis, Turkey  
***“Effect of different inclusion materials in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, M. T. Elm, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht
06. – 10.04.2015     2015 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA  
***“Inclusion of bismuth and carbon nanotubes in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, M. T. Elm, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht
04. – 06.09.2014     Nanodays (Nanotage) 2014, Aachen, Germany  
***“Inclusion of bismuth and carbon nanotubes in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş
04. – 07.09.2013     Nanodays (Nanotage) 2013, Köln, Germany  
***“Inclusion of bismuth nanotubes in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş
03. – 06.06.2013     Hirschegg solid state seminar (Festkörperseminar), Hirschegg, Austria  
***“Inklusion von Bismutnanoröhren in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -Legierungen und deren thermoelektrische Charakterisierung”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, P. J. Klar, S. Schlecht

### Poster:

- 28.06 – 02.07.2015     34<sup>th</sup> International & 13<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics (ICT/ECT) Dresden, Germany  
***“Effect of different inclusion materials in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, M. T. Elm, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht

- 06. – 10.07.2014**     33<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics - ICT2014  
Nashville, Tennessee, USA  
***“Effect of bismuth- and carbon nanotubes in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, M. T. Elm, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht
- 18. – 20.11.2013**     11<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics - ECT2013, Noordwijk, Netherlands  
***“Inclusion of bismuth nanostructures in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, M. T. Elm, P. J. Klar, E. Müller, S. Schlecht
- 08. – 13.09.2013**     European-Material Research Society (E-MRS) IUMRS ICAM 2011 Spring Meeting & Bilateral Energy Conference, Sevilla, Spain  
***“Inclusion of bismuth- and carbon nanotubes in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, D. Hartung, M. T. Elm, C. Will, P. J. Klar, S. Schlecht
- 07. – 10.04.2013**     529. WE-Heraeus-Seminar “Thermal transport at the Nanoscale”  
Physikzentrum Bad Honnef, Germany  
***“Inclusion of bismuth nanostructures in  $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, D. Hartung, M. T. Elm, C. Rohner, P. J. Klar, S. Schlecht
- 09. – 12.07.2012**     31<sup>th</sup> International & 10<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics (ICT/ECT), Aalborg, Denmark  
***“Ball-milling based synthesis of  $Bi_{1-x}Sb_x$ -nanoalloys and classification of their thermoelectric properties”***  
E. Güneş, B. Landschreiber, G. Homm, P. J. Klar, S. Schlecht
- 18. – 20.03.2012**     Workshop im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms  
“Nanostrukturierte Thermoelektrika” (SPP 1386), JH Kaub am Rhein  
***„Bestimmung der Seebeckkoeffizienten durch Kugelmahlen generierter  $Bi_{1-x}Sb_x$  – Legierungen“***  
E. Güneş, G. Homm, B. Landschreiber, S. Schlecht, P. J. Klar





## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die in irgendeiner Form zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

In einem Atemzug möchte ich mich besonders herzlich bei Prof. Dr. Sabine Schlecht, Prof. Dr. Eckhard Müller und Prof. Dr. Mathias S. Wickleder bedanken, vorrangig für die Möglichkeit diese Arbeit unter ihrer Ägide zu formulieren, aber auch für die Vergabe dieses interessanten und zukunftsorientierten Themas. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Eckhard Müller für die Übernahme der Aufsicht meiner Arbeit und den zahlreichen konstruktiven Anregungen danken. In gleichen Maßen sei an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder gedankt, der mich bereitwillig freundlich in seiner Arbeitsgruppe aufnahm.

Ebenso erheiternd wie erhellend waren die Gespräche mit Prof. Dr. Peter J. Klar dessen offenes Ohr für meine zahlreichen physikalischen Anliegen mir wertvolle Erkenntnisse in die, vielen Chemikern zu sperrige und technische, Welt der Physik eröffnete und der es mehrfach schaffte meine Motivation für die Arbeit zu beflügeln und aufrechtzuerhalten. Weiterhin entrichte ich Dank an die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Herrn Klar wie David Hartung und Felix Gundlach. Ohne deren hilfreiche Kooperation zur Bestimmung der physikalischen Transportparameter der Proben wären einige interessante Einblicke dieser Arbeit nicht denkbar.

Weiterer Dank gilt Dr. Bernadette Novak, Dr. Christian Logemann die nicht nur ein offenes Ohr für alle meine Fragen hatten, sondern die sich auch mit zahlreichen Verbesserungs- oder Änderungsvorschlägen einbrachten. Ebenso sei an dieser Stelle Herrn Dr. Wolfgang Herrendorf einerseits für Ratschläge im akademischen Spektrum, aber auch besonders für das Teilen seiner Lebensweisheiten zu nicht-wissenschaftlichen Themengebieten, gedankt. Weiter möchte ich allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sabine Schlecht/Prof. Dr. Mathias Wickleder für harmonische Zusammenarbeit danken. Großer Dank sei auch an Dr. Matthias T. Elm übermittelt, dessen fundiertes Verständnis elektrischen Transportes mir bei der Auswertung der Messergebnisse zugutekam.

Weiterhin möchte ich meinen Freunden und Kommilitonen danken. An dieser Stelle ist ein besonderer Dank an Oliver Palm auszusprechen, der mir mit Rat und Tat in allen Lagen des Lebens stets zur Seite stand.

Ein besonderer Dank gilt auch an meine Ehefrau für die schier endlose Geduld, die sie besonders während der Ausformulierung der Arbeit aufbrachte und trotz allem meine Motivation stets aufrechterhielt.

Der Justus-Liebig-Universität und der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir das Studium selbst erst ermöglichten und immer mit seelischer und moralischer Unterstützung einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit lieferten.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware.

Gießen, den 21.03.2016

---

Ekrem Güneş